



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) :
synteza i właściwości fotofizyczne

Author: Grażyna Szafraniec-Gorol

Citation style: Szafraniec-Gorol, Grażyna. (2018). Cyklometalowane
i etynyłowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) : synteza i właściwości
fotofizyczne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku
lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie
wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy

**Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy irydu(III)
i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne**

Rozprawa doktorska

mgr inż. Grażyna Szafraniec-Gorol

Promotor pracy: prof. zw. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

Promotor pomocniczy: dr Piotr Lodowski

Katowice 2018

Pragnę podziękować mojemu promotorowi Panu prof. zw. dr hab. inż. Stanisławowi Krompcowi za wszelką pomoc, wsparcie i możliwość rozwoju naukowego.

Dziękuję Pani prof. dr hab. Marii Jaworskiej oraz mojemu promotorowi pomocniczemu Panu dr Piotrowi Lodowskiemu za poświęcony czas i pomoc przy obliczeniach kwantowochemicznych.

Ogromne podziękowania składam dr Anecie Słodek za nieocenioną pomoc, wsparcie, a przede wszystkim za przyjaźń.

Pragnę podziękować wszystkim pracownikom, doktorantom oraz studentom Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego za wszelką pomoc i współpracę. Szczególne podziękowania składam dla mgr inż. Dawida Zycha za życzliwość, wsparcie i nieocenioną pomoc.

Niniejszą pracę dedykuję mojemu synkowi Karolowi i mężowi Marcinowi, w dowód wdzięczności za nieustającą wiarę we mnie. Wiem, że każdy z nas może osiągnąć bardzo dużo, ale razem możemy jeszcze więcej.

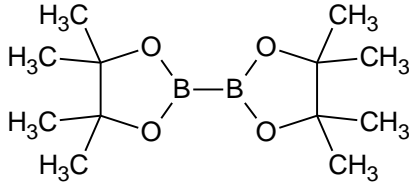
Grażyna Szafraniec-Gorol

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń	5
Cel i zakres pracy.....	7
1. Część literaturowa	8
1.1 Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy irydu(III)	9
1.1.1 Budowa chemiczna i synteza bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	10
1.1.2 Budowa chemiczna i synteza NCN cyklometalowanych i etynyłowych kompleksów irydu(III)	15
1.1.3 Właściwości fotofizyczne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	20
1.1.4 Właściwości fotofizyczne etynyłowych kompleksów irydu(III)	26
1.2 Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy platyny(II)	27
1.2.1 Budowa chemiczna i synteza cyklometalowanych i etynyłowych kompleksów platyny(II)	27
1.2.2 Właściwości fotofizyczne cyklometalowanych i etynyłowych kompleksów platyny(II)	32
1.3 Synteza prekursorów ligandów NCN cyklometalujących	36
2. Część badawcza	39
2.1 Bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III)	39
2.1.1 Otrzymywanie i charakterystyka bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	39
2.1.2 Struktura elektronowa bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	45
2.1.3 Właściwości absorpcyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	49
2.1.4 Właściwości luminescencyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	52
2.2 Otrzymywanie prekursorów ligandów	56
2.2.1 Synteza prekursorów ligandów NCN cyklometalujących	56
2.2.2 Synteza prekursorów ligandów etynyłowych	61
2.3 Etynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III)	63
2.3.1 Otrzymywanie i charakterystyka etynyłowych kompleksów irydu(III)	63
2.3.2 Struktura elektronowa etynyłowych kompleksów irydu(III)	72

2.3.3	Właściwości absorpcyjne etynylowych kompleksów irydu(III).....	77
2.3.4	Właściwości luminescencyjne etynylowych kompleksów irydu(III)	80
2.4	Etynylowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II)	87
2.4.1	Otrzymywanie i charakterystyka etynylowych kompleksów platyny(II)	88
2.4.2	Struktura elektronowa etynylowych kompleksów platyny(II)	95
2.4.3	Właściwości absorpcyjne etynylowych kompleksów platyny(II)	103
2.4.4	Właściwości luminescencyjne etynylowych kompleksów platyny(II)	108
3.	Część eksperymentalna	117
3.1	Odczynniki i aparatura stosowana w badaniach	117
3.1.1	Zastosowane odczynniki	117
3.1.2	Charakterystyka pomiarów spektroskopowych	117
3.1.3	Obliczenia kwantowochemiczne	118
3.2	Otrzymywanie bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)	118
3.3	Otrzymywanie prekursorów ligandów NCN cyklometalujących	123
3.4	Otrzymywanie prekursorów ligandów etynylowych	129
3.5	Otrzymywanie etynylowych kompleksów irydu(III).....	137
3.6	Otrzymywanie chlorkowych cyklometalowanych kompleksów platyny(II)	142
3.7	Otrzymywanie etynylowych kompleksów platyny(II).....	145
4.	Podsumowanie i wnioski.....	152
5.	Literatura	158
6.	Dorobek naukowy	167
7.	Materiały dodatkowe.....	170

Wykaz skrótów i oznaczeń

acac	pentano-2,4-dionian; acetyloacetonian
AgOTf	trifluorometanosulfonian srebra, triflat srebra
bt	(2,2-bitiofen-5-ylo)etynyl
B2pin	 4,4,4',4',5,5,5',5'-oktametylo-2,2'-bidioksaboronian; bis(pinakolato)diboran
bz-fen	1,3-bis(benzotiazol-2-ylo)benzen
bz-fen-F2	2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)benzen
dbm	dibenzoilometanian, 1,3-dibenzilo-1,3-propanodionian
DFT	density functional theory - teoria funkcjonału gęstości
DMF	dimetyloformamid
DMSO	dimetylosulfotlenek
fl	(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynyl
ILCT	intraligand charge transfer (przejście z przeniesieniem ładunku w obrębie tego samego liganda)
kb	(N-butylokarbazol-3-ylo)etynyl
LLCT	ligand to ligand charge transfer (przejście z przeniesieniem ładunku z liganda na inny ligand)
MLCT	metal to ligand charge transfer (przejście z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand)
OLED	ang. organic light emitting diode - organiczna dioda elektroluminescencyjna
[Pd(PPh₃)₄]	tetrakis(trifenylofosfina)pallad(0)
[PdCl₂(dppf)]	[1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen]dichloropallad(II)
[PdCl₂(PPh₃)₂]	bis(trifenylofosfina)dichloropallad(II)

phen	1,10-fenantrolina
pic	pikolinian; anion kwasu 2-pirydynokarboksylowego, 2-pirydyno-karboksylan
pir-fen	1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzen
pir-fen-F2	2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)benzen
pir-OAlk-fen-F2	2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)benzen
ppy	2-fenylopirydyna
q-bt-Me	2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinolina
q-bt-Ph	2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylochinolina
TD-DFT	time-dependent density functional theory - czasowo-zależna teoria funkcjonału gęstości

Cel i zakres pracy

Celem niniejszej dysertacji było otrzymanie metaloorganicznych kompleksów irydu(III) i platyny(II) oraz wyznaczenie ich podstawowych (ze względu na przewidywane zastosowania w optoelektronice) właściwości fotofizycznych. Synteza kompleksów obejmowała reakcję otrzymywania prekursorów ligandów oraz pośrednich (głównie chlorkowych) i finalnych kompleksów irydu(III) i platyny(II).

W pracy otrzymano trzy grupy kompleksów, nazwanych powyżej finalnymi. Pierwszą grupę stanowiły NC cyklometalowane kompleksy irydu(III), drugą grupą związków były aryloetynylowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III), natomiast trzecią grupą otrzymanych związków były aryloetynylowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II).

W odniesieniu do prekursorów ligandów aryloetynylowych, zsyntezowano szereg pochodnych etynylowych fluorenu, karbazolu oraz bitiofenu. Takie ligandy wybrano z uwagi na ich wysoką stabilność termiczną, fotochemiczną oraz zdolność do przenoszenia ładunków [1]. Z kolei w odniesieniu do prekursorów NCN cyklometalujących ligandów (wymaganych do syntezy kompleksów irydu(III) i platyny(II)), zsyntezowano pochodne 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu oraz 1,3-bis(benzotiazol-2-ylo)benzenu. Kompleksy z takimi ligandami wykazują bardzo dobre właściwości luminescencyjne, dlatego też znajdują one zastosowanie jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [2-19].

Dla otrzymanych, nieznanych dotąd w literaturze związków wykonano charakterystykę spektroskopową ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz potwierdzono ich masy molowe za pomocą wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS). Dla wszystkich otrzymanych kompleksów wyznaczono widma absorpcyjne oraz dokonano pomiarów widm emisyjnych - zarówno w roztworze jak i w ciele stałym. Wykonano pomiary czasów życia stanów wzbudzonych (czasów zaniku luminescencji) i wydajności kwantowych emisji w roztworze. Stosując kwantowochemiczne metody DFT i TD-DFT wykonano obliczenia, których rezultaty umożliwiły wyznaczenie i scharakteryzowanie struktury elektronowej stanu podstawowego i nisko leżących, singletowych stanów wzbudzonych badanych kompleksów. Właściwości fotofizyczne skorelowano ze strukturą chemiczną, co wzbogaciło obecny stan wiedzy o aryloetynylowych i cyklometalowanych kompleksach irydu(III) i platyny(II), będących potencjalnymi materiałami aktywnymi do zastosowań w organicznej elektronice.

Badania zrealizowane w niniejszej dysertacji były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki: projekt badawczy pt. „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach” (2011/01/B/ST5/06309, kierownik - prof. S. Krompiec) oraz projekt badawczy PRELUDIUM pt. „Etynyłowe i cyklometalowane kompleksy irydu(III) i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne” (2015/17/N/ST5/02838 - kierowany przeze mnie). Badania były finansowane również przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju - projekt badawczy ORGANOMET (PBS2/A5/40/2014, zadanie 4, kierownik - prof. S. Krompiec). Obliczenia DFT i TD-DFT zostały przeprowadzone w ramach grantu obliczeniowego Nr. 18, w klastrze Supernova i Bem, zainstalowanym w Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym, <http://www.wcss.wroc.pl>.

1. Część literaturowa

Rozwój cywilizacyjny i technologiczny we współczesnym świecie powoduje ciągły wzrost zużycia energii, co przy obecnie wykorzystywanych źródłach energii, wymusza na zespołach badawczych poszukiwania jej odnawialnych źródeł oraz poszukiwania najbardziej energooszczędnych urządzeń. Szacuje się, że jedynie same źródła światła zużywają 19% światowego zapotrzebowania na energię [4]. Co ważniejsze, produkcja energii w oparciu o zasoby węgla jest ekonomicznie niekorzystna oraz ma ujemny wpływ na środowisko. Grupy badawcze zajmujące się poszukiwaniem nowych technologii, skupiają się na rozwiązaniach bardziej przyjaznych środowisku (np. zmniejszając ilość odpadów). Prężnie rozwijającą się gałęzią technologii jest szeroko pojęta organiczna elektronika, która obecnie ukierunkowana jest w stronę tzw. zielonej fotoniki (ang. green photonics) [8]. Organiczna elektronika zajmuje się wytwarzaniem m.in. organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLEDs - ang. organic light-emitting diodes), ogniw słonecznych (OPVs - ang. organic photovoltaics, DSSCs - ang. dye-sensitized solar cells), czy też organicznych tranzystorów polowych (OFETs - ang. organic field-effect transistors). Organiczną elektronikę można więc określić jako naukę o materiałach, gdzie poprzez projektowanie, syntezę, a następnie zastosowanie związków polimerowych oraz małych cząsteczek, tzw. „small molecule” (w które wpisują się zarówno związki organiczne jak i organometaliczne) możliwa staje się produkcja efektywnych energetycznie, wyżej wymienionych urządzeń.

Związki organometaliczne zawierające pierwiastki z 8, 9 i 10 grupy, głównie Ru, Rh, Ir oraz Pt mają często przewagę nad związkami organicznymi dzięki swoim właściwościom fotofizycznym. W związkach metaloorganicznych irydu(III) i platyny(II) emisja fotonu możliwa jest zarówno w wyniku deekscytacji elektronu z elektronowego stanu singletowego jak i trypletowego, dzięki występowaniu zjawiska przejścia międzysystemowego (ang. ISC - intersystem crossing). W OLED-ach opartych na tzw. emisji singletowej (fluorescencji) możliwa wewnętrzna wydajność kwantowa wynosi ~25%, podczas gdy w przypadku występowania emisji trypletowej (fosforescencji) wewnętrzna wydajność kwantowa może wynieść ~100%, co przekłada się na wysoką, zewnętrzną wydajność całego urządzenia [20, 21]. Obecnie więc, poszukuje się wydajnych luminoforów, opartych na kompleksach irydu(III) oraz platyny(II) o wysokich wydajnościach kwantowych, w których barwa emitowanego światła zależna będzie od struktury elektronowej ligandów. W dalszej części niniejszego rozdziału, na podstawie danych literaturowych, przedstawione zostaną przykłady znanych, cyklometalowanych i etynylowych kompleksów irydu(III) oraz platyny(II). Na podstawie danych literaturowych, omówiona zostanie ich synteza oraz scharakteryzowane zostaną ich właściwości optyczne (również z uwzględnieniem wyników obliczeń kwantowochemicznych).

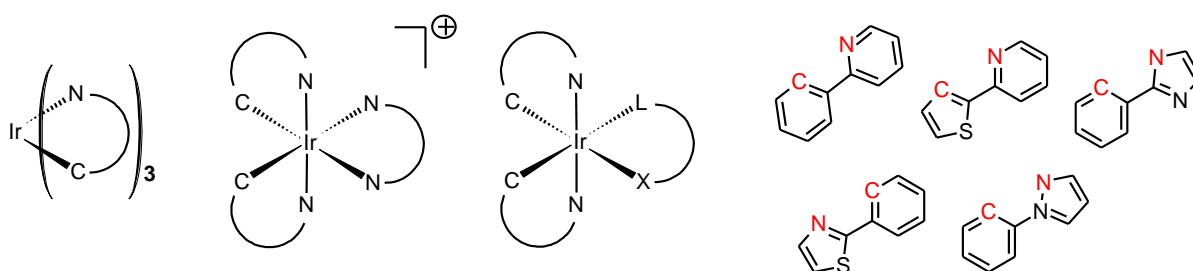
1.1 Cyklometalowane i etynylowe kompleksy irydu(III)

Gdy w latach osiemdziesiątych odkryto fotoaktywny kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ oraz jego pochodne wydawało się, że trudno będzie dalej otrzymywać inne, równie fotoaktywne, chelatowe związki koordynacyjne. Jednak w kolejnej dekadzie okazało się, że możliwości tworzenia nowych związków koordynacyjnych o interesujących właściwościach fotofizycznych są nieograniczone. W kompleksach rutenu(II) następuje termiczne obsadzenie nieemisyjnego stanu wzbudzonego, zlokalizowanego na atomie centralnym (tzw. metal-centered state ^3MC). Natomiast w kompleksach irydu(III) silne mieszanie się orbitali d, wraz z orbitalami ligandów powoduje, że populacja stanu ^3MC jest mniej prawdopodobna, w konsekwencji czego, można w prosty sposób modyfikować barwę emitowanego światła jak również uzyskiwać wyższe wydajności kwantowe [5]. Zrozumienie tego mechanizmu rozpoczęło tzw. „iridium fever” (ang. gorączka irydowa). Liczba badań (prac naukowych) nad chelatowymi kompleksami irydu(III) zaczęła gwałtownie wzrastać. Bardzo niska zawartość irydu w skorupie ziemskiej (irydu jest 40 razy mniej niż złota) oraz kosztowny proces jego otrzymywania (większość irydu otrzymywana jest jako produkt uboczny rafinacji

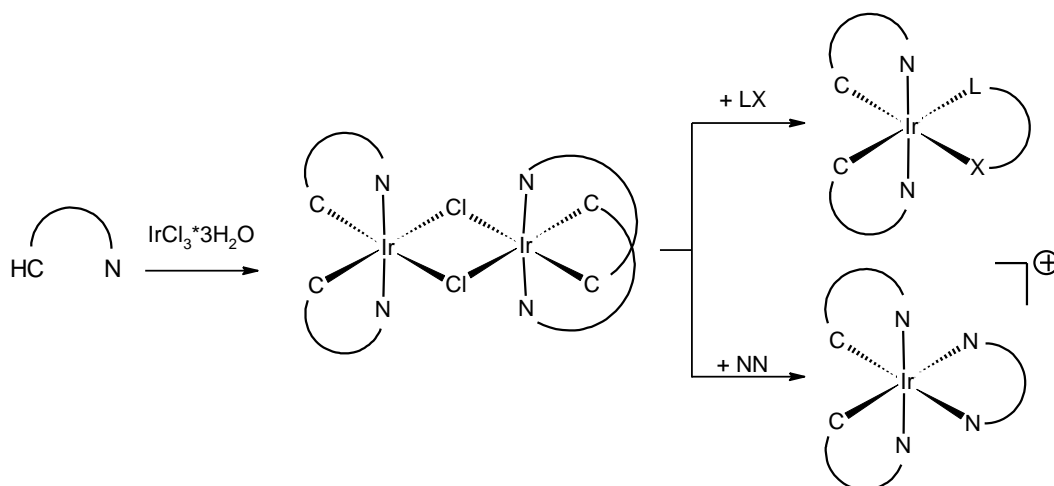
niklu) [22] nie zniechęcają do poszukiwania zastosowań technologicznych, biomedycznych czy też przeprowadzania syntez chemicznych z zastosowaniem tego pierwiastka [23]. Obecnie, zakres aplikacji kompleksów irydu jest niezwykle szeroki. Znajdują one zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs - ang. organic light emitting diodes) [2-19], elektrochemicznych komórkach emitujące światło tzw. LECs (ang. light emitting electrochemical cells) [24-26], ogniwach słonecznych tzw. DSSCs (ang. dye sensitized solar cells) [18, 27-30] oraz wielofunkcyjnych urządzeniach (ang. OLETs - organic light-emitting transistors) [31, 32]. Badane są również pod kątem wykorzystania jako czujniki, m.in. tlenu singletowego [33], wodoru [34], jonów metali (np. Hg^{2+}) [35, 36] oraz znajdują zastosowanie w bioobrazowaniu [38 - 40]. W poniższej pracy, skoncentrowano się wyłącznie na zastosowaniu kompleksów irydu(III) jako związków aktywnych w OLED-ach lub fotoogniwach.

1.1.1 Budowa chemiczna i synteza bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Cyklometalowanymi kompleksami nazywa się związki koordynacyjne, w których atom centralny wraz z chelatującym ligandem tworzy pierścień tzw. metalocykl, przy czym przynajmniej jeden z atomów liganda tworzącego wiązanie koordynacyjne jest atomem węgla. Zazwyczaj metalocykl składa się z 6 lub 5 atomów, a ligand w takim przypadku nazywany jest cyklometalującym. Najczęściej występującymi prekursorami ligandów CN cyklometalujących w chemii kompleksów platyny i irydu są pochodne 2-fenylpirydyny (ppy), 2-tienylpirydyny, 2-fenylimidazolu oraz 2-fenylotiazolu (Rys. 1). W cyklometalowanych kompleksach irydu(III), z przedstawionymi ligandami, fragmentem (formalnie) anionowym jest pierścień fenyłowy, tworzący wiązanie δ Ir-C, natomiast powstały cykl zamyka wiązanie Ir-N obojętnego fragmentu liganda. Wyróżnić można kompleksy z trzema CN cyklometalującymi ligandami [12] lub z dwoma ligandami CN cyklometalującymi. Związek z dwoma ligandami CN cyklometalującymi posiada trzeci - bidentny ligand tzw. pomocniczy, który może być ligandem zarówno obojętnym jak i anionowym, w wyniku czego kompleks jest odpowiednio kationowy lub obojętny. Gdy w skład kompleksu wchodzi dwa pomocnicze (niechelujące) ligandy - np. cyjanek, tiocyjanian czy cyjanian - otrzymuje się kompleks anionowy [41, 42].



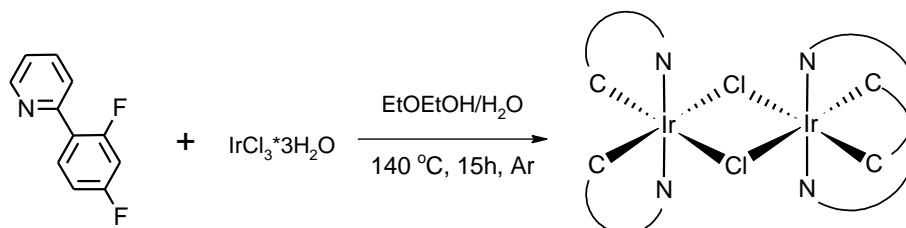
Rysunek 1. Struktury chemiczne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) wraz z strukturami prekursorów ligandów cyklometalujących. Na czerwono zaznaczono atomy koordynujące.



Schemat 1. Ogólny schemat otrzymywania bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

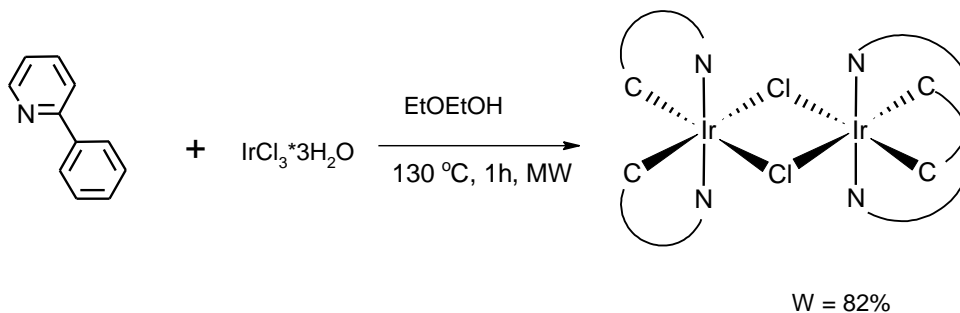
Wszystkie bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III) otrzymuje się w dwuetapowej syntezie, co przedstawia Schemat 1. Synteza kompleksów irydu(III) rozpoczyna się od otrzymania mostkującego ($-\mu\text{-Cl}$), dimerycznego kompleksu - $[\text{Ir}(\text{NCN})(-\mu\text{-Cl})_2]_2$. Reakcję kompleksowania przeprowadza się klasyczną metodą Nonoyamy [43]. Polega ona na ogrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego, przez 24 godziny w temperaturze 120°C , uwodnionego chlorku irydu(III) ($\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) z 2.5 molowym nadmiarem prekursora liganda, w mieszaninie rozpuszczalników (2-metoksyetanol/woda). W niektórych przypadkach zamiast 2-metoksyetanolu stosuje się 2-etoksyetanol, co pozwala na zastosowanie nieco wyższej temperatury reakcji - 140°C (Schemat 2) [44 - 48]. W literaturze spotyka się opisy syntez, w których dimeryczny kompleks irydu(III) jest poddawany

kolejnym reakcjom otrzymywania finalnych, heteroleptycznych kompleksów bez szczegółowego oczyszczania [48].



Schemat 2. Synteza dimerycznego kompleksu irydu(III) z ligandem CN cyklometalującym pochodzącym od 2-fenylopyridyny [48].

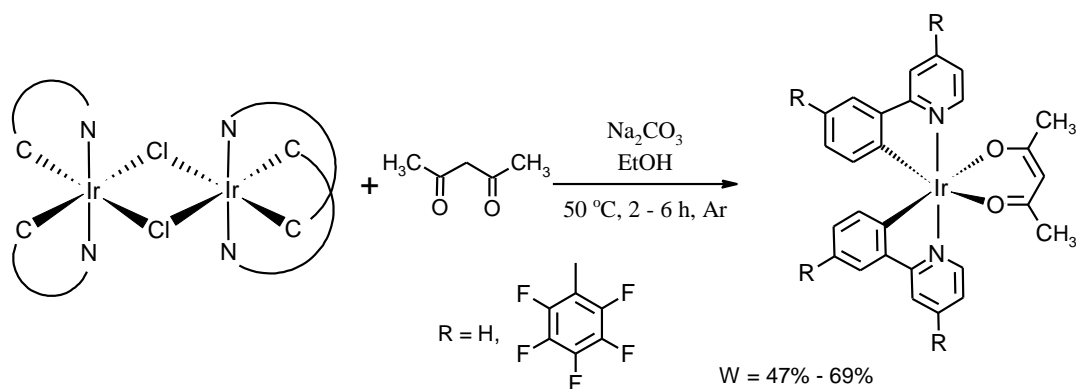
Godbert i współpracownicy zaproponowali metodę otrzymania dimeru z 2-fenylopyrydyną jako ligandem cyklometalującym przy pomocy reaktora mikrofalowego (Schemat 3). Reakcję przeprowadzono z 3-krotnym nadmiarem prekursora liganda w mieszaninie 2-etoksytanol/woda (3:1). Reakcję prowadzono w czasie 1 godziny, stosując promieniowanie mikrofalowe o mocy 250 W. Uzyskano porównywalną wydajność jak w przypadku metody klasycznej (82%) [44].



Schemat 3. Synteza dimerycznego kompleksu irydu(III) z ligandem CN cyklometalującym przeprowadzona w reaktorze mikrofalowym [44].

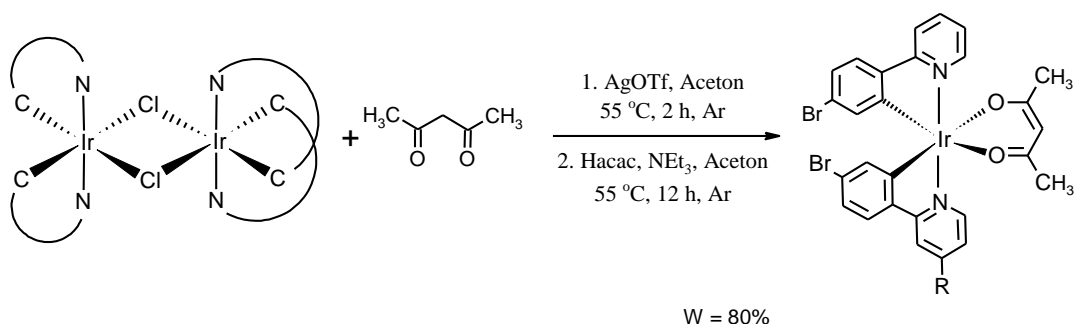
W dalszej części podrozdziału zostaną omówione metody syntezy obojętnych i kationowych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III), schematycznie przedstawionych na Rysunku 1. Wyjściowym substratem w syntezie heteroleptycznych kompleksów irydu(III) jest dimeryczny kompleks irydu(III), zarówno dla związków obojętnych jak i kationowych. Aby otrzymać obojętny kompleks irydu(III) należy wprowadzić anionowy ligand (LX). Najczęściej spotykanymi ligandami tego typu są

pochodne 2,4-pentanodionianu (acetyloacetonianu - acac) [3, 15, 16, 24, 31, 32, 34], dibenzoilometanianu (dbm) [25], 2-pikolinianu (pic) [10,34,36,40] oraz pirydyn-2-ylopirazolu [26]. Obojętne kompleksy irydu(III) otrzymuje się na ogół z wysoką wydajnością stosując dosyć drastyczne warunki, tj. reakcję prowadzi się w wysokowrzącym rozpuszczalniku (jak np. 2-etoksyetanolu) i przy użyciu zasady (np. Na_2CO_3 , K_2CO_3 lub TBAOH - wodorotlenek tetrabutylamonowy), ogrzewając substraty przez 7 - 24 h, w atmosferze gazu obojętnego [3, 28, 33, 34, 41, 36, 45 - 47, 49, 50]. W literaturze spotyka się także reakcję prowadzone w niższych temperaturach, np. Tsuzuki i współpracownicy otrzymali serię bis-cyklometalowanych kompleksów z acetyloacetonianem jako ligandem pomocniczym. Reakcję przeprowadza się w obecności Na_2CO_3 , w czasie 2 - 6 godzin, w temperaturze 50 °C stosując etanol jako rozpuszczalnik. Wydajności tych reakcji wyniosły od 47 do 69% (Schemat 4) [51].



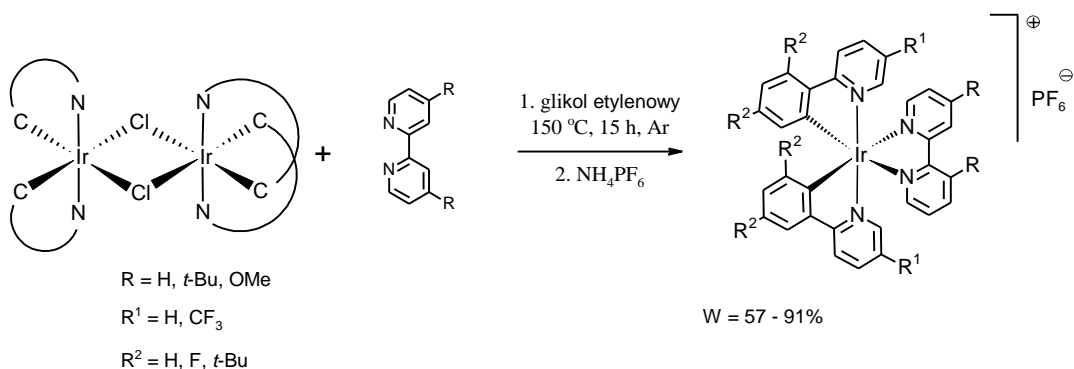
Schemat 4. Reakcja otrzymywania obojętnego bis-cyklometalowanego kompleksu irydu(III) w łagodnych warunkach, w obecności Na_2CO_3 [51].

Często spotykaną w literaturze metodą otrzymywania kompleksów $[\text{Ir}(\text{CN})_2(\text{acac})]$ jest reakcja rozszczepiania dimeru irydowego za pomocą triflatu srebra (AgOTf) [52, 53]. Przykładowo, kompleks $[\text{Ir}[(5\text{-bromopirydyn-2-ylo})\text{fenylo}]_2(\text{acac})]$ otrzymano poprzez ogrzewanie dimeru irydowego z AgOTf , w temperaturze wrzenia acetonu przez 2 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, odsączono wytrącony AgCl , a przesącz poddano dalszej reakcji z acetyloacetonianem w obecności NEt_3 , stosując aceton jako rozpuszczalnik. Reakcję prowadzono ogrzewając mieszaninę reakcyjną w temperaturze 55 °C, przez 24 godziny. Otrzymany w ten sposób kompleks oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Wydajność reakcji przedstawionej na Schemacie 5 wyniosła 80% [53].



Schemat 5. Otrzymywanie obojętnego bis-cyklometalowanego kompleksu irydu(III) przy pomocy triflatu srebra [53].

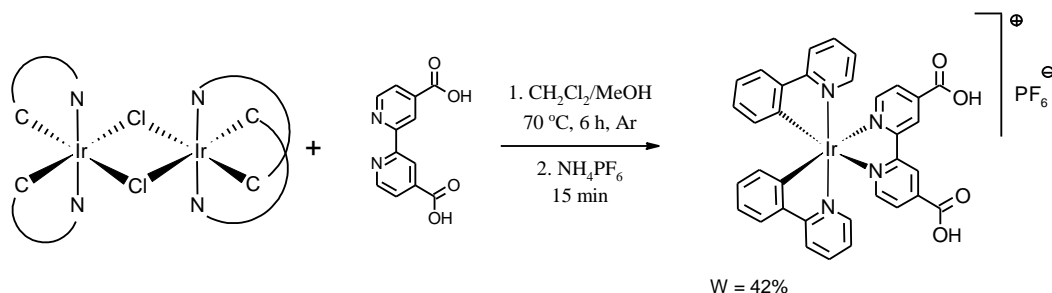
Kationowe kompleksy otrzymuje się standardowo poprzez ogrzewanie dimerycznego kompleksu irydu(III) z co najmniej dwukrotnym nadmiarem obojętnego liganda np. 2,2'-bipirydyną (**bpy**) [29, 30, 33, 34, 54, 55] lub 1,10-fenantroliną (**phen**) [33, 34, 55]). Reakcję przeprowadza się w czasie 6 - 24 godzin, w polarnych, często wysokowrzących rozpuszczalnikach tj. metanolu [29], glikolu etylenowym [56, 57] czy glicerolu [34]. W kolejnym etapie kompleks poddaje się reakcji metatezy - wymianie najczęściej jonu chlorkowego na jon PF_6^- , poprzez dodanie heksafluorofosforanu amonu. Na Schemacie 6 przedstawiono opisywane reakcję otrzymywania kationowych kompleksów irydu(III).



Schemat 6. Otrzymywanie kationowych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) w wysokowrzącym rozpuszczalniku [57].

Dragonetti i współpracownicy otrzymali kompleks irydu(III) z benzochinoliną i 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylanem poprzez ogrzewanie substratów w czasie 6 godziny, w mie-

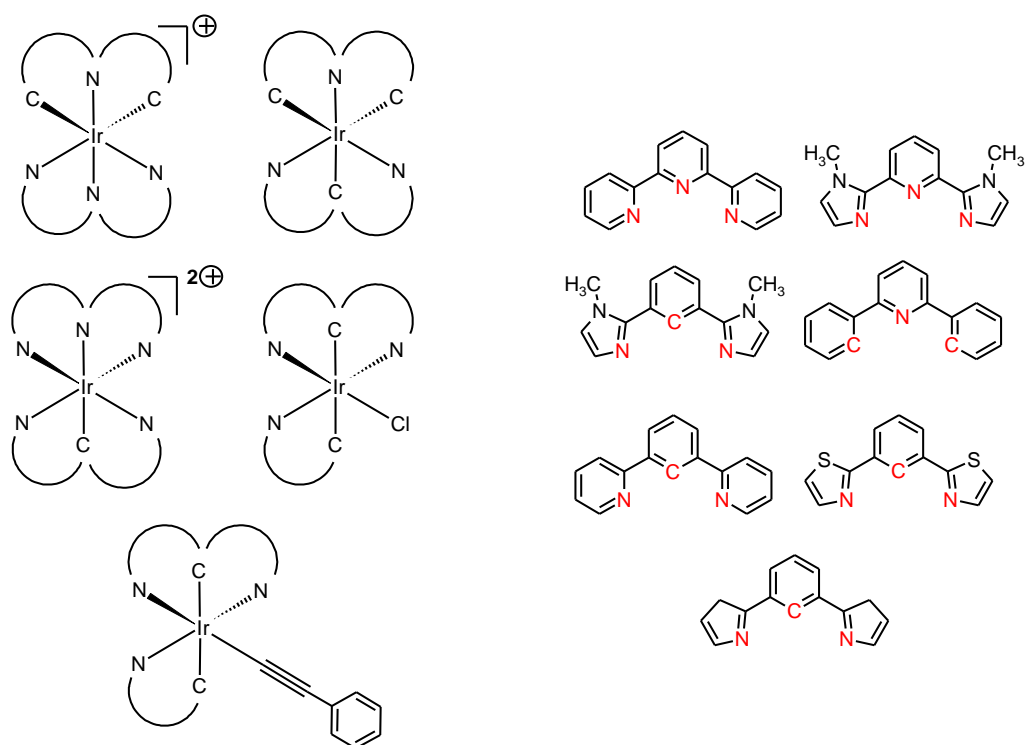
szaninie $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2:1) w obecności NaOH . Następnie produkt wytrącono jako sól z przeciwjonem PF_6^- . Przedstawiona na Schemacie 7 reakcja zaszła z 44% wydajnością [30].



Schemat 7. Otrzymywanie kationowego kompleksu irydu(III) z pochodną 2,2'-bipirydyny [30].

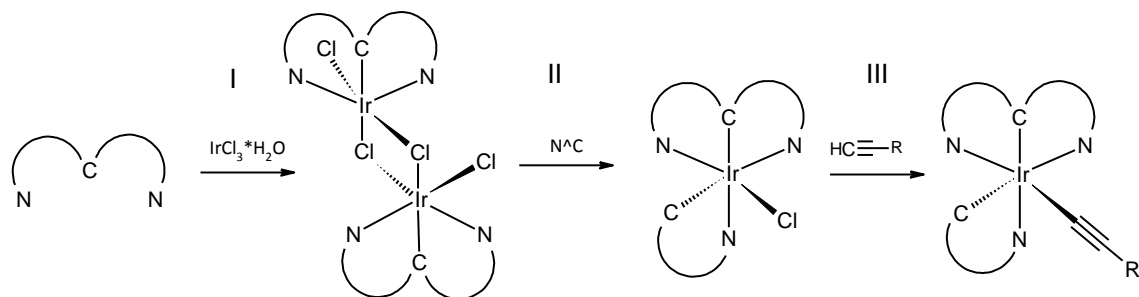
1.1.2 Budowa chemiczna i synteza NCN cyklometalowanych i etynyłowych kompleksów irydu(III)

Iryd(III) łatwo koordynuje tridentne ligandy takie, jak NNN donorowe, NNC cyklometalujące czy NCN cyklometalujące. Znane są kompleksy irydu(III) z dwoma ligandami tridentnymi. Dużą grupą znanych związków są kompleksy irydu z jednym ligandem tridentnym i dwoma innymi ligandami, jak np. ligand CN cyklometalujący czy prosty ligand chlorkowy bądź etynyłowy. Na Rysunku 2 przedstawiono najpopularniejsze struktury kompleksów irydu(III) z ligandami tridentnymi, gdzie kolorem czerwonym zaznaczono atomy koordynujące. Najczęściej stosowanymi ligandami NCN cyklometalującymi są pochodne 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylu [7, 14, 39, 58, 59] 1,3-bis-(tiazol-2-ylo)fenylu [11, 13], 1,3-bis(pirol-2-ylo)fenylu [60, 61] oraz 1,3-bis(imidazol-2-ylo)-fenylu [62].



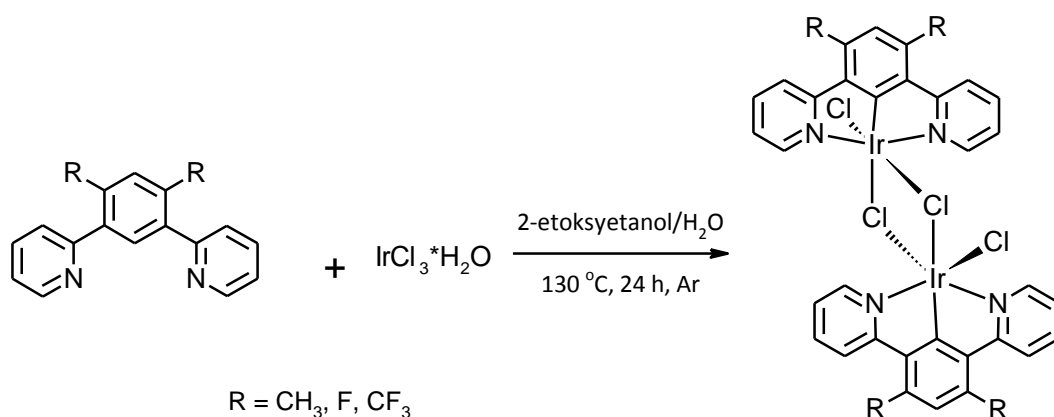
Rysunek 2. Struktury chemiczne tridentnych, cyklometalowanych i etynylowych kompleksów irydu(III), wraz z strukturami prekursorów ligandów. Na czerwono zaznaczono atomy koordynujące.

Etynylowe, NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) otrzymuje się w trójetapowej syntezie. Etapy reakcji (Schemat 8) są następujące: koordynacja liganda NCN cyklometalującego (I), koordynacja liganda NC cyklometalującego poprzez rozszczepienie mostków chlorkowych (II) i koordynacja acetylenowego liganda (III).



Schemat 8. Schemat trójetapowej syntezy etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

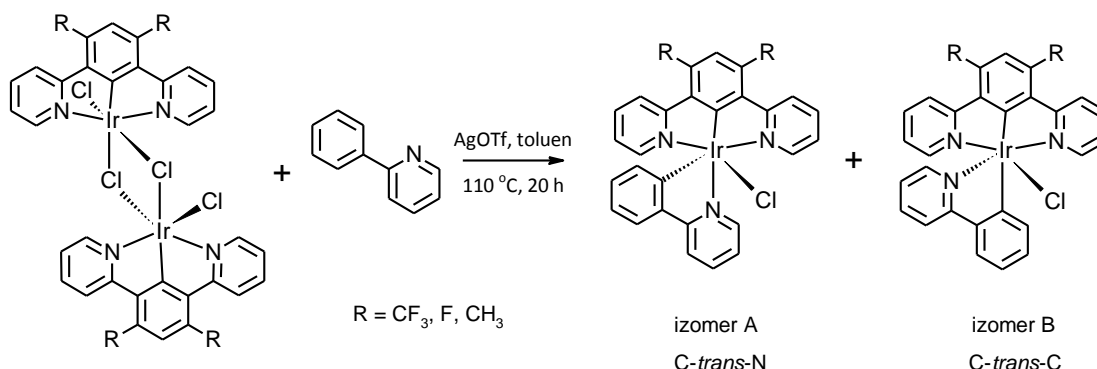
Synteza etynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III) rozpoczyna się od reakcji prekursora liganda NCN cyklometalującego z $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w rozpuszczalnikach takich jak MeOH [60, 61], mieszanina 2-etoksyetanol/woda [7, 58, 59], mieszanina 2-metoksyetanol/woda [39], mieszanina 2-metoksyetanol/1,2-dichloroetan [39]. Reakcję prowadzi się przez 6 - 24 godzin, w temperaturze 80 - 100 °C. W wyniku reakcji otrzymuje się mostkujący (- μ -Cl) dimeryczny kompleks irydu(III) typu $[\text{Ir}(\text{NCN})(-\mu\text{-Cl})_2]_2$ (Schemat 9). Otrzymany dimer jest najczęściej nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i często nie jest dokładnie oczyszczany i analizowany.



Schemat 9. Reakcja otrzymywania dimerycznego kompleksu irydu(III) typu $[\text{Ir}(\text{NCN})(-\mu\text{-Cl})_2]_2$ z ligandami NCN cyklometalującymi, pochodnymi 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu podstawionymi dodatkowo w pozycjach 4 i 5 pierścienia benzenowego [7].

Drugim etapem syntezy etynyłowych kompleksów irydu(III) jest reakcja rozszczepienia chlorkowych mostków i wprowadzenie bis-cyklometalującego liganda typu, w wyniku czego otrzymuje się kompleks typu $[\text{Ir}(\text{NCN})(\text{CN})\text{Cl}]$. Rozszczepienia chlorkowych mostków można dokonać za pomocą AgOTf , w klasycznej reakcji lub za pomocą reakcji prowadzonej w reaktorze mikrofalowym. W klasycznej metodzie, dimer $[\text{Ir}(\text{NCN})(-\mu\text{-Cl})_2]_2$ poddaje się reakcji z prekursorem liganda CN cyklometalującego (którym najczęściej jest 2-fenylopirydyna), w wysokowrzącym rozpuszczalniku, np. w toluenie, przy użyciu AgOTf , w temperaturze 110 °C. W rezultacie otrzymuje się mieszaninę dwóch regioizomerów, jak przedstawiono to na Schemacie 10. W izomerze A w pozycjach *trans* są zarówno atom azotu liganda CN cyklometalującego i atom węgla centralnego pierścienia

liganda NCN cyklometalującego. Natomiast w izomerze B w pozycjach *trans* są atomy węgla ligandów NC i NCN cyklometalujących [7].

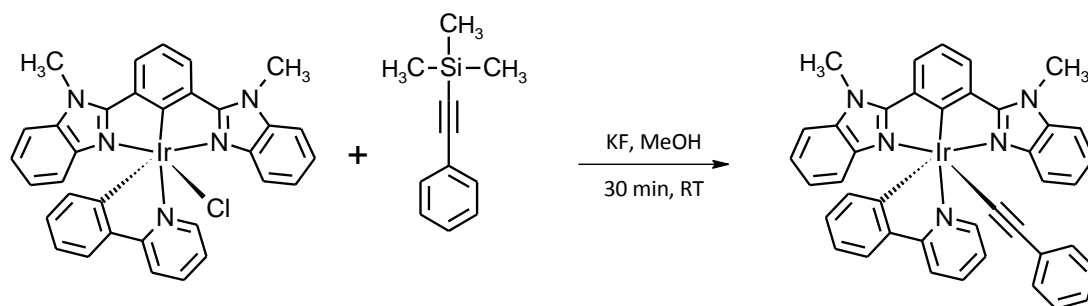


Schemat 10. Otrzymywanie kompleksów irydu(III) typu $[\text{Ir}(\text{NCN})(\text{NC})\text{Cl}]$ [7].

Izomery A i B zostały otrzymane, a następnie rozdzielone za pomocą chromatografii kolumnowej, gdzie fazą stacjonarną był SiO_2 , a eluentem mieszanina $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ w stosunkach objętościowych 100/0, a następnie 98/2 [7]. Izomery zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Charakterystyka izomerów tridentnych kompleksów irydu(III) zostanie omówiona w części badawczej w rozdziale 2.3.1.

Zastosowanie reaktora mikrofalowego do syntezy kompleksów irydu(III) typu $[\text{Ir}(\text{NCN})(\text{NC})\text{Cl}]$ pozwala na otrzymanie z wysoką wydajnością, tylko izomeru A. Izomer A jest termodynamicznie faworyzowany poprzez silny wpływ atomu węgla, który uniemożliwia wprowadzenie do pozycji *trans* innego atomu węgla. Fakt ten został udowodniony również dla innego typu kompleksów irydu(III) - $[\text{Ir}(\text{NCN})(\text{CNC})\text{Cl}]$. Geometrię takich kompleksów potwierdzono dzięki badaniom krystalograficznym [13, 58, 64]. Kanbara i współpracownicy w reakcji dimerycznego kompleksu irydu(III) z ligandem CN cyklometalującym w glicerolu, prowadzonej w reaktorze mikrofalowym, otrzymali kompleks z 1,5-dimetylo-2,4-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylem (bz-fen-Me₂) i ppy z wydajnością 76% [13]. Otrzymano wyłącznie izomer, w którym w pozycji *trans* jest atom azotu liganda CN cyklometalującego i atom węgla centralnego pierścienia liganda NCN cyklometalującego (Schemat 11).

Haga i współpracownicy otrzymali kompleks irydu(III) typu $[\text{Ir}(\text{NCN})(\text{CN})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar})]$ stosując zabezpieczony grupą trimetylosililową prekursor liganda etynylowego [60]. W reakcji chlorkowego kompleksu irydu(III) z fenyloetynylotrimetylosilanem w obecności KF. Reakcję prowadzono mieszając substraty w MeOH przez 30 minut, w wyniku czego otrzymano etynylowy kompleks irydu(III) z 45% wydajnością (Schemat 13) [60].



Schemat 13. Otrzymywanie etynylowego NCN cyklometalowanego kompleksu irydu(III) za pomocą zabezpieczonego liganda etynylowego (ulega on deprotekcji in situ) [60].

1.1.3 Właściwości fotofizyczne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Kompleksy irydu(III) o konfiguracji elektronowej d^6 posiadają geometrię oktaedryczną. Na Rysunku 3 przedstawiono mechanizm procesów absorpcji i emisji zachodzących w kompleksach oktaedrycznych. Przejścia elektronowe typu singlet-singlet są wzbudzeniami pomiędzy orbitalami t_{2g} metalu a niezajętymi orbitalami π^* liganda lub zachodzą wewnątrz samego liganda pomiędzy zajętymi i niezajętymi orbitalami π ($\pi \rightarrow \pi^*$). Takie przejścia charakteryzują się dużym współczynnikiem absorpcji. Natomiast przejście typu singlet-tryplet jest przejściem formalnie spinowo zabronionym co zarazem powoduje, że w widmie takie wzbudzenia pojawiają się z niskim współczynnikiem absorpcji. Przejście międzysystemowe, (ang. ISC - intersystem crossing) pomiędzy elektronowym stanem singletowym a trypletowym jest możliwe, jednakże zachodzi tylko w przypadku występowania znacznego sprzężenia spinowo-orbitalnego (ang. SOC - spin orbit coupling) pomiędzy stanami o różnej multipletowości.

W kompleksach metali przejściowych możliwe jest występowanie stanów wzbudzonych o różnym charakterze. W wyniku przejścia elektronowego pomiędzy orbitalami t_{2g} a e_g powstaje stan wzbudzony o charakterze MC tzw. „metal centered”, stan LC tzw. „ligand centered” powstaje poprzez przejście typu $\pi \rightarrow \pi^*$ z udziałem orbitali ligandów. Przejście

Łącząc ze sobą wyniki pomiarów czasów życia stanów wzbudzonych (czasy zaniku luminescencji - τ), strukturę widm luminescencyjnych oraz wyniki obliczeń kwantowochemicznych, można wnikliwie analizować naturę stanów wzbudzonych [5]. Hay za pomocą czasowo zależnej teorii funkcjonału gęstości (TD-DFT - ang. time-dependent density-functional theory) wykazał, że pierwszy stan wzbudzony zarówno singletowy jak i trypletowy, dla kompleksu $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})]$ (bza- 1-fenyl-1,3-butanodionian), jest stanem o charakterze MLCT. Zgodnie z wynikami obliczeń kwantowochemicznych, zaangażowanie w wzbudzeniach elektronowych, zajęte orbitale HOMO i HOMO-1 są zlokalizowane na orbitalach metalu (Ir) i cyklometalującego liganda. Natomiast orbitale LUMO i LUMO+1 zlokalizowane są na niezajętych orbitalach π^* ligandów [67].

Podobną zależność obserwuje się dla wielu obojętnych i kationowych kompleksów irydu(III) [4, 5, 46, 54]. Wyniki obliczeń kwantowochemicznych potwierdzają więc, że najniższy stan wzbudzony bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) jest stanem o mieszanym charakterze $^3\text{MLCT}/^3\text{LC}$. O ile postać orbitali, uczestniczących w wzbudzeniu elektronowym, określa charakter stanu wzbudzonego, o tyle wielkość przerwy energetycznej, pomiędzy zajętymi i niezajętymi orbitalami, z pewnym przybliżeniem, koreluje z energią stanu wzbudzonego. Zatem możliwy jest wpływ na energię najniższego stanu wzbudzonego poprzez zmianę energii zajętych i niezajętych orbitali. Modyfikacja struktury chemicznej ligandów będzie wpływać bezpośrednio na charakter struktury elektronowej i prowadzić do zmiany poszczególnych, orbitalnych poziomów energetycznych, co w konsekwencji, wpłynie na energię stanu wzbudzonego, z którego potencjalnie może zachodzić emisja. Mówiąc wprost, poprzez zmianę struktury chemicznej ligandów można by „świadomie” wpłynąć na położenie maksimum emisji danego związku. Stabilizacja lub destabilizacja orbitali HOMO i/lub LUMO pozwala więc na „dostrajanie” długości fali emitowanego światła przez związek [4, 5, 26, 54].

Zmianę energii najniższego stanu wzbudzonego w cyklometalowanych kompleksach można dokonać poprzez:

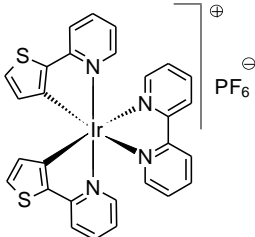
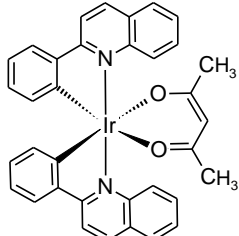
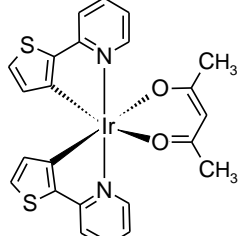
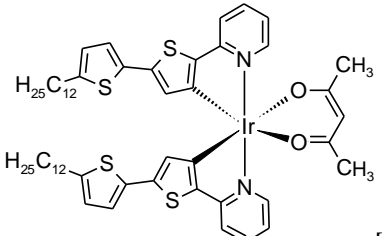
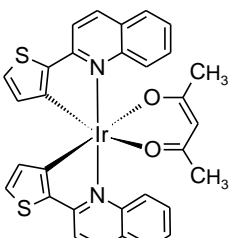
- zmianę stopnia sprzężenia elektronowego pomiędzy ligandami (cyklometalującymi i/oraz pomocniczymi), a konkretniej mówiąc poprzez zmianę rozmiaru ligandów i rozkład gęstości elektronowej w ligandach;
- modyfikację struktury ligandów, poprzez wprowadzanie różnego typu podstawników, gdzie zmiana symetrii i wpływ indukcyjny podstawników zmienia siłę wiązania metal-ligand i zarazem energię orbitali.

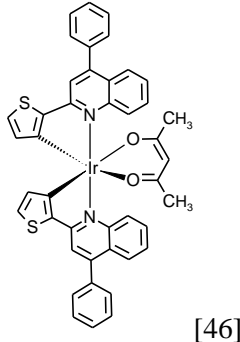
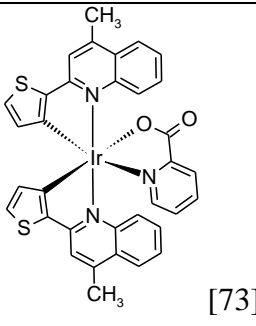
Zależności pomiędzy strukturą chemiczną a wydajnościami kwantowymi, długością fali emitowanego światła czy też czasami życia stanów wzbudzonych nie są do końca zrozumiałe. Wiadomo np. że zmiana pierścienia fenylowego lub pirydynowego w ligandzie CN cyklometalującym na inne grupy tj. na benzotienylową, chinolinową, fluoreonyłową czy karbazyłową powoduje, że otrzymywane kompleksy emitują światło o dłuższych falach. Efekt ten jest wynikiem większej delokalizacji elektronów w części aromatycznej, co prowadzi do stabilizacji orbitalu LUMO lub destabilizacji orbitalu HOMO, a zarazem do zmniejszania się przerwy energetycznej HOMO-LUMO i emisji fali o mniejszej energii [4, 68].

Zmianę długości fali emitowanego światła można również osiągnąć poprzez modyfikację struktury liganda pomocniczego. Park i You otrzymali serię bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z 2,4-difluoro(pirydyn-2-ylo)fenylem jako ligandem głównym, zmieniając tylko ligand pomocniczy, którym były pochodne 2-pikolinianu. Uzyskane związki emitowały światło od niebieskiego (dla kompleksu z 6-metylo-2-pikolinianem) do czerwonego (dla kompleksu 2-chinoksalinianem). W omawianych kompleksach, wzbudzenie z orbitalu HOMO zlokalizowanego na atomie irydu na orbital LUMO zlokalizowanym na ligandzie cyklometalującym jest wspierane przez energetycznie wydajne przejście pomiędzy ligandami (ILET - ang. iter-ligand energy transfer). W wzbudzeniu tym uczestniczą niezajęte orbitale liganda pomocniczego (LX). Gdy stan wzbudzony ^3LX jest niższy energetycznie niż stan $^3\text{MLCT}$, to emisja następuje z orbitalu liganda pomocniczego. Można w takiej sytuacji kontrolować długość fali emitowanego światła przez odpowiedni dobór liganda pomocniczego [69]. Silne wiązania koordynacyjne i chelatowy charakter cyklometalowanych kompleksów irydu(III) powoduje, że związki te są stabilne termicznie oraz występują w nich mocne oddziaływania pomiędzy orbitalami d atomu irydu a orbitalami π ligandów [66].

W Tabeli 1 przedstawiono przykładowe struktury znanych kompleksów irydu oraz ich właściwości fotofizyczne.

Tabela 1. Dane literaturowe właściwości absorpcyjnych i emisyjnych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

L.p.	Struktura kompleksu	Absorpcja ^a λ_{\max} [nm]	Emisja ^a λ_{\max} [nm]	τ [μ s] ^a	Φ_{lum} ^a
1	 <p>[70]</p>	275, 309, 408	612	-	0.9
2	 <p>[71]</p>	268, 349, 433, 467, 553	597 ^b	2.0 ^b	0.1 ^b
3	 <p>[72]</p>	282, 316, 413, 463	564, 606	6.3	0.46
4	 <p>[72]</p>	272, 333, 366, 482	704, 775	1.3	0.003
5	 <p>[36, 45]</p>	293, 357, 472, 512, 576	621	0.5	0.014

6	 [46]	296, 361, 488	634	-	0.15
7	 [73]	293, 341, 460, 505	601	3.44	0.43
a) Pomiary absorpcji i emisji zostały wykonane w roztworze CH ₂ Cl ₂ w T = 293 K. b) Pomiary zostały wykonane w roztworze 2-Me-THF w T = 293 K. Pomiary emisji, czasów życia stanów wzbudzonych i wydajności kwantowych były wykonywane w odgazowanych roztworach.					

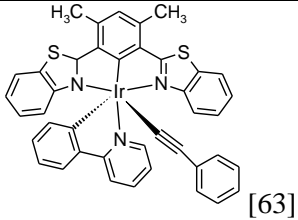
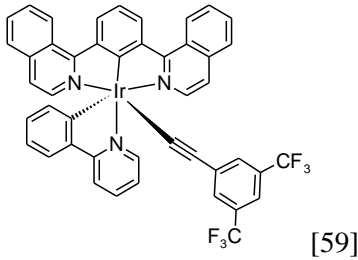
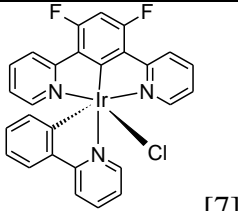
Znane z literatury bis-cyklometalowane kompleksy irydu z ligandami będącymi pochodnymi 2-fenylopirydyny, 2-tienylopirydny oraz chinoliny jako ligandami głównymi absorbują światło w zakresie od 270 do 580 nm. Zmiana pierścienia fenyłowego na pierścień tiofenowy w ligandzie głównym powoduje efekt batochromowy maksimum emisji. Tak samo jak, zmiana pierścienia pirydynowego na chinolinowy, przesuwają maksimum emisji w kierunku dłuższych fal, podobnie jak w przypadku absorpcji. Wprowadzenie kolejnego pierścienia tiofenu do liganda cyklometalującego powoduje również efekt batochromowy maksimum emisji. Oznacza to, iż w celu otrzymania kompleksów wykazujących absorpcję światła w szerokim zakresie długości fali oraz emisję w dalekiej czerwieni, należałoby otrzymać bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III) posiadające w ligandzie głównym fragment chinolinowy oraz bitiofenylowy. Stąd w mojej pracy doktorskiej otrzymano serię kompleksów z pochodnymi 2-(2,2'-bitiofen-5-yl)chinoliny.

1.1.4 Właściwości fotofizyczne etynylowych kompleksów irydu(III)

W niniejszej dysertacji otrzymano etynylowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) z pochodnymi 1,3-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylu oraz 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylu jako ligandami NCN cyklometalującymi. Dlatego też, w Tabeli 2 przedstawiono znane w literaturze etynylowe związki irydu(III) wraz z ich właściwościami absorpcyjnymi i emisyjnymi w celu porównania wyników emisji/absorpcji w części badawczej.

Etynylowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) z fenyletynylem wykazują absorpcję światła w zakresie od 250 do 580 nm. Związki irydu(III) z ligandem 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylowym emitują światło przy 490 nm. Batochromowe przesunięcie emisji obserwuje się dla związków z 1,3-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylowym jako ligandem cyklometalującym ($\lambda_{\max} = 570$ nm), tak samo jak dla kompleksów z 1,3-bis(izochinolino)-fenylem ($\lambda_{\max} = 600$ nm).

Tabela 2. Dane literaturowe właściwości absorpcyjnych i emisyjnych etynylowych i NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

L.p.	Struktura kompleksu	Absorpcja λ_{\max} [nm]	Emisja λ_{\max} [nm]	τ [μ s]	Φ_{lum}
1	 [63]	310, 370, 450	572	1.9	0.29
2	 [59]	250, 307, 346, 406, 462, 488, 538, 584	603, 644	1.7	0.51
3	 [7]	260, 280, 358, 381, 402, 438, 473	487, 516	0.39	0.20
Pomiary absorpcji i emisji zostały wykonane w roztworze CH ₂ Cl ₂ w T = 293 K. Pomiary emisji, czasów życia i wydajności kwantowych były wykonywane w odgazowanych roztworach.					

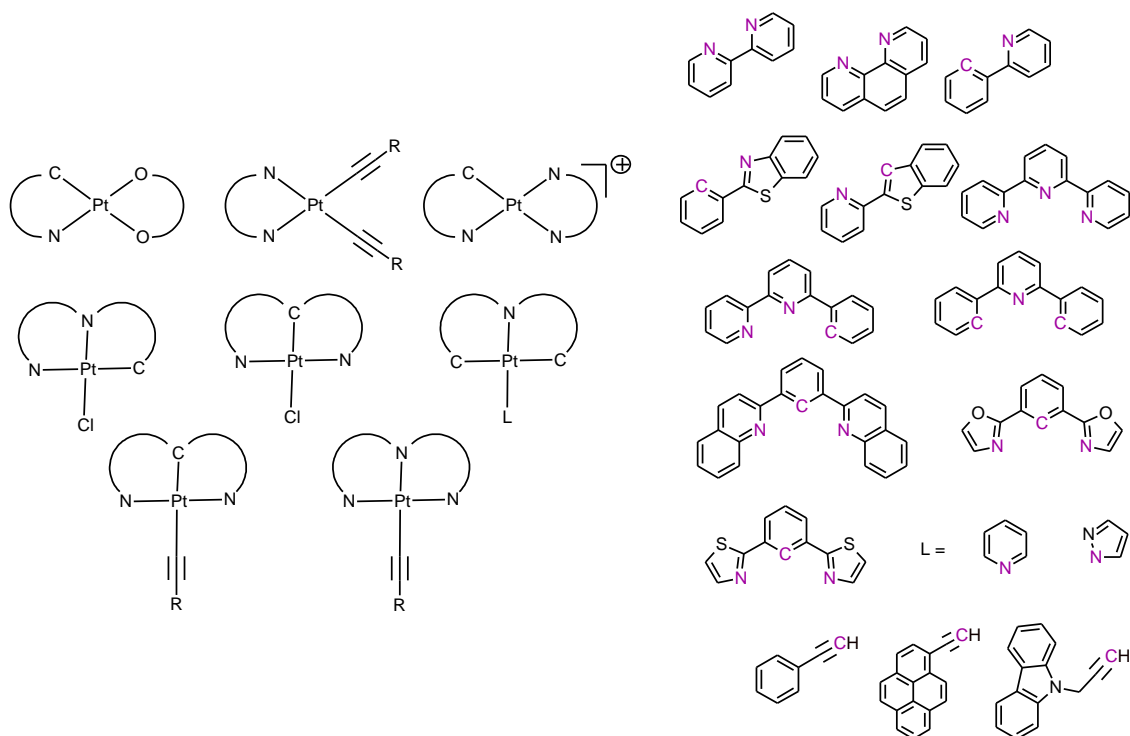
1.2 Cyklometalowane i etynylowe kompleksy platyny(II)

Chemia związków kompleksowych platyny(II) jest bardzo bogata i intensywnie rozwijana ze względu na ciekawe właściwości fotofizyczne tych kompleksów, wynikające między innymi z ich płasko-kwadratowej geometrii. Związki kompleksowe platyny(II) badane są jako warstwy aktywne w ogniwach słonecznych [74 - 76], organicznych diodach elektroluminescencyjnych [8 - 10] oraz w bioobrazowaniu [77, 78]. Cyklometalowane kompleksy platyny(II) wykazują również nieliniowe właściwości optyczne (ang. NLO - non linear optical properties) [8, 79, 80]. Geometria płaskiego kwadratu kompleksów platyny(II) powoduje, iż różnią się one znacząco od innych, fotoaktywnych związków koordynacyjnych takich, jak kompleksy Ru(II), Os(II), Rh(III) czy też Ir(III), które posiadają geometrię oktaedryczną.

1.2.1 Budowa chemiczna i synteza cyklometalowanych i etynylowych kompleksów platyny(II)

W płasko kwadratowych kompleksach platyny(II) powstają cztery wiązania metal-ligand, stąd możliwości strukturalne są ogromne. Poniżej omówione zostaną przykłady cyklometalowanych kompleksów platyny(II) z ligandami bidentnymi oraz tridentnymi. Na Rysunku 4 przedstawiono najpopularniejsze struktury cyklometalowanych kompleksów platyny(II) wraz z przykładami ligandów. Wyróżnia się grupę kompleksów z dwoma ligandami bidentnymi, gdzie obok liganda CN cyklometalującego znajduje się drugi ligand, od charakteru którego zależy, czy powstający kompleks będzie obojętny czy kationowy. W kompleksach platyny(II) występują takie same ligandy CN cyklometalujące jak w kompleksach irydu(III), omówione w rozdziale 1.1.1. Największą grupą kompleksów platyny(II) stanowią jednak kompleksy z tridentnymi ligandami, do których można zaliczyć ligandy NNC, NCN i CNC cyklometalujące oraz NNN donorowe. W celu zachowania liczby koordynacyjnej równej 4, czwarte wiązanie koordynacyjne tworzy platyna z atomem chloru bądź ligandem acetylidenowym. Najczęściej spotykanymi tridentnymi prekursorami ligandów wykorzystywanymi do otrzymywania cyklometalowanych kompleksów platyny są pochodne 6-fenyl-2,2'-bipirydyny (NNC), 1,3-bis(pirydyn-2-yl)benzenu (NCN), 1,3-bis(oksazol-2-yl)benzenu (NCN), 1,3-bis(benzotiazol-2-yl)benzenu (NCN) i 2,6-difenylopirydyny (CNC). Jako prekursory ligandów acetylidenowych wykorzystuje się głównie pochodne fenyloacetyleny, N-(2-propyn-1-yl)karbazolu i 2-etynylfluorenu. Na Rysunku 4 przedstawiono kompleksy platyny z tridentnym ligandem NNN donorowe, które nie są

kompleksami cyklometalowanymi, jednak tworzą one dużą grupę związków platyny szeroko opisywaną w literaturze. Przykładem takich związków mogą być kompleksy z 2,2':6',2''-terpirydyną [81, 82].

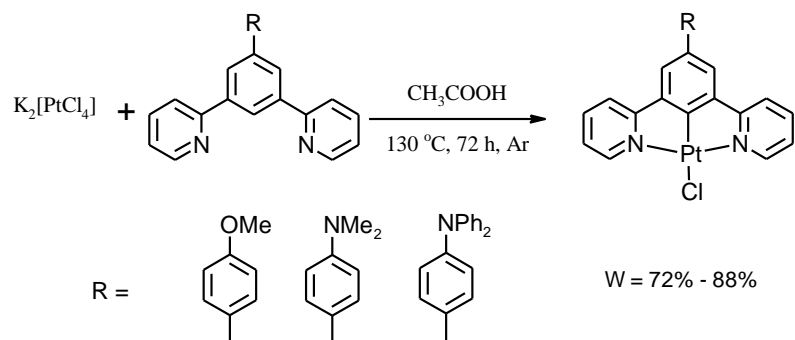


Rysunek 4. Znane struktury cyklometalowanych i etynylowych kompleksów platyny(II), wraz ze strukturami prekursorów ligandów cyklometalujących oraz ligandów NN lub NNN donorowych. Na fioletowo zaznaczono atomy koordynujące.

Niniejsza dysertacja dedykowana jest etynyłowemu kompleksom platyny(II) z NCN cyklometalującymi ligandami (pochodnymi 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylu i 1,3-bis(benzotiaz-2-ylo)fenylu), gdzie ligandami etynyłowymi są pochodne bitiofenu, fluorenu i karbazolu. Kompleksy z takimi etynyłowymi ligandami nie zostały schara-kteryzowane do tej pory w literaturze. Odnotowano tylko kilka przykładów podobnych strukturalnie związków, które zostaną omówione w kolejnym rozdziale. W NCN cyklometalującym ligandzie, zdeprotonowany centralny atom węgla C2 jest silnie δ donorowy stąd uważa się, że utworzone wiązanie Pt-C ma charakter kowalencyjny. Natomiast pozostałe wiązania Pt-N posiadają charakter koordynacyjny, ze względu na π akceptorowy atom azotu. W NCN cyklometalowanych kompleksach platyna tworzy 5-członowe metalocykle [83, 84].

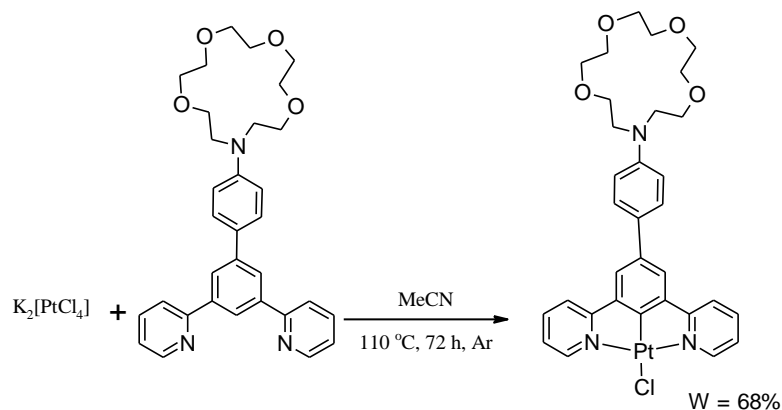
Etynyłowe kompleksy platyny(II) otrzymuje się w dwuetapowej syntezie. Pierwszym etapem jest otrzymanie chlorkowego kompleksu o wzorze ogólnym $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$, z którego w drugim etapie otrzymuje się finalny związek - $[\text{Pt}(\text{NCN})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar})]$.

Chlorkowe kompleksy platyny $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ otrzymuje się poprzez reakcję prekursora liganda NCN cyklometalującego z $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ [przykładowo 85 - 88]. Proponowany mechanizm cyklometalacji zakłada, że ligand koordynuje do centrum metalicznego, co poprzedzone jest aktywacją wiązania C-H i utworzeniem przejściowego pierścienia, następnie jon chlorkowy opuszcza strukturę. Dopiero po utworzeniu wiązania Pt-C, następuje koordynacja atomów azotu do centrum metalicznego. Obecność podstawników elektronoakceptorowych w pierścieniu fenylowym powoduje zmniejszanie się gęstości elektronowej na wiązaniu C-H, co przyczynia się do bardziej efektywnego rozerwania tego wiązania [85, 89, 90]. Większość tridentnych kompleksów platyny otrzymuje się poprzez ogrzewanie prekursora liganda i $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ w lodowatym kwasie octowym, w temperaturze 130 °C, w ciągu 72 godzin [85 - 88] (Schemat 14).



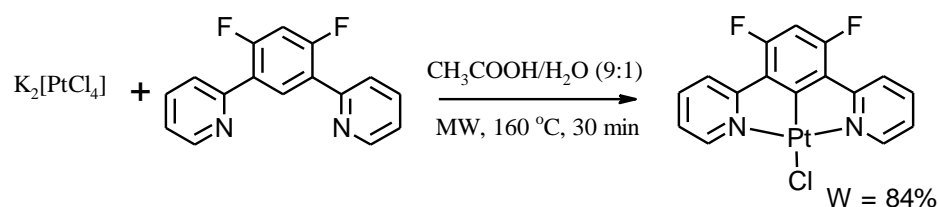
Schemat 14. Synteza cyklometalowanych kompleksów platyny(II) z pochodnymi 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzeny [88].

Odnotowano w literaturze syntezy kompleksów typu $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$, gdzie substraty były ogrzewane w temperaturze 110 °C, przez 72 godziny, jednakże stosowanym rozpuszczalnikiem był acetonitryl. W wyniku syntezy otrzymano kompleks z pochodną 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzeny z wydajnością 68% (Schemat 15) [88].



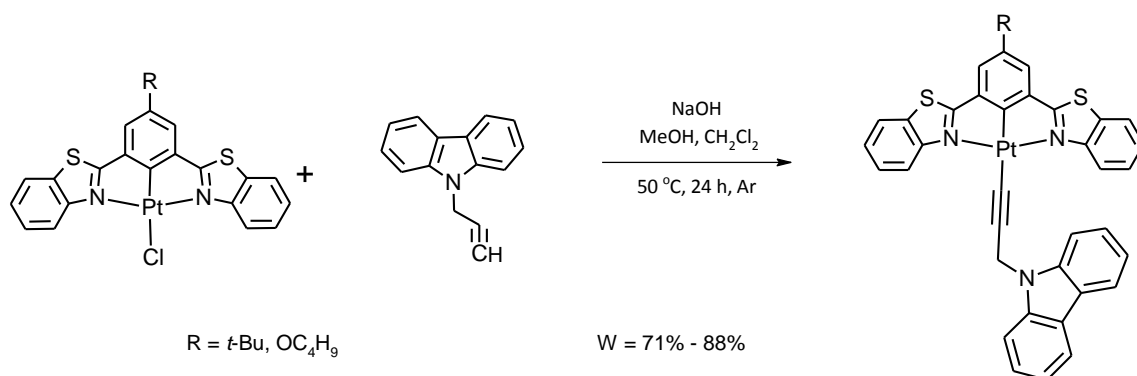
Schemat 15. Synteza cyklometalowanego kompleksu platyny(II) z pochodną 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzeny w roztworze acetonitrylu [88].

Li i współpracownicy otrzymali kilkanaście chlorkowych kompleksów platyny(II), każdy z nich otrzymano dwiema metodami. Pierwsza metoda syntezy kompleksów typu $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ była klasyczna - ogrzewanie prekursora liganda i $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ w temperaturze wrzenia stężonego kwasu octowego. W drugiej metodzie synteza kompleksów typu $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ została przeprowadzona z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego. W tym wariantie substraty (ligand i $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$) w mieszaninie $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$, w stosunku objętościowym 9:1, umieszczono w reaktorze mikrofalowym (2450 MHz, 200 W) i prowadzono reakcję przez 30 minut w temperaturze 160 °C (Schemat 16). Wydajności przeprowadzonych reakcji pokazały, że użycie reaktora mikrofalowego zwiększa wydajność średnio o 10% [85].

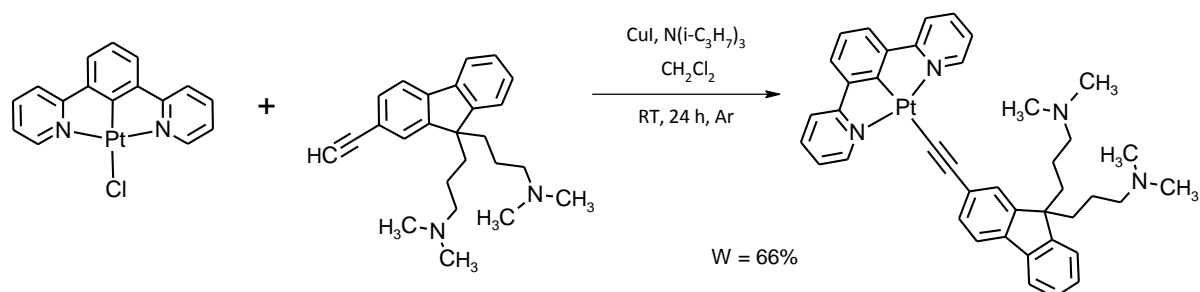


Schemat 16. Synteza kompleksu $[\text{Pt}(\text{pir-fen-F}_2)\text{Cl}]$ przeprowadzona w reaktorze mikrofalowym [85].

W celu otrzymania acetylidenowego cyklometalowanego kompleksu platyny(II), ligand chlorkowy podstawia się odpowiednią pochodną acetylenową. W acetylidenowych kompleksach platyny tworzy się δ -donorowe wiązanie Pt-C. Podstawianie pomocniczego liganda chlorkowego pochodną acetylenu prowadzone jest według dwóch ścieżek syntetycznych, poprzez zdeprotonowanie acetylidenowej pochodnej za pomocą zasady (NaOH , NaOMe) (Schemat 17) [9, 86, 91] lub poprzez reakcję w obecności zasady ($\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$) i CuI (Schemat 18) [76, 92, 93]. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia rozpuszczalników, którymi najczęściej są CH_2Cl_2 czy też mieszanina $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

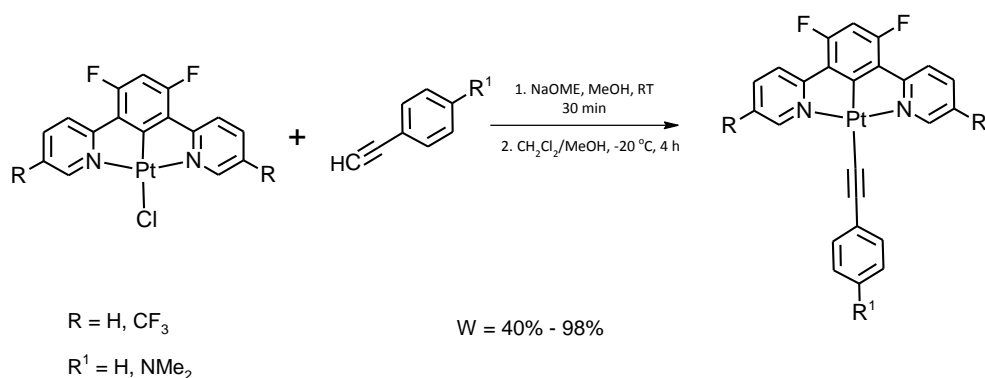


Schemat 17. Reakcja otrzymywania acetylidenowych kompleksów platyny(II) w obecności wodorotlenku sodu [9].



Schemat 18. Reakcja otrzymywania acetylidenowego kompleksu platyny(II) w obecności $(\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3)/\text{CuI}$ [76].

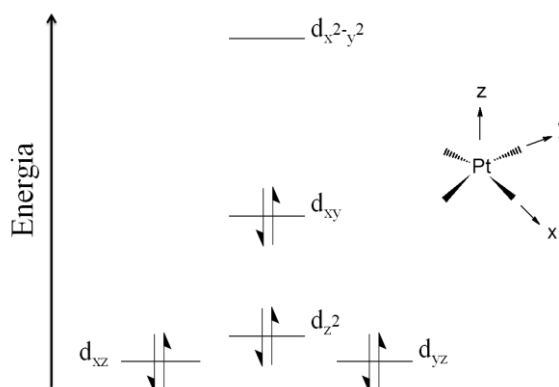
Fantacci i współpracownicy otrzymali serię acetylidenowych kompleksów platyny(II) z pochodnymi 1,3-bis(pirydyn-2-yl)fenylu jako ligandami NCN oraz fenyloacetylem jako ligandem pomocniczym. Reakcję prowadzono mieszając substraty w temperaturze pokojowej lub w niskiej temperaturze ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), przez 4 godziny w obecności metanolanu sodu. Prowadząc syntezę w tak łagodnych warunkach otrzymano kompleksy platyny(II) z bardzo wysokimi wydajnościami, rzędu 80 - 100% (Schemat 19) [86].



Schemat 19. Reakcja otrzymywania acetylidenowych kompleksów platyny w obecności metanolanu sodu [86].

1.2.2 Właściwości fotofizyczne cyklometalowanych i etynylowych kompleksów platyny(II)

Platyna występuje głównie na +2 stopniu utlenienia mając konfigurację elektronową d^8 oraz przyjmując w związkach kompleksowych geometrię płaskiego kwadratu. Na Rysunku 5 przedstawiono diagram rozszczepienia energii orbitali d metalu w polu krystalicznym ligandów dla kompleksów o geometrii płasko-kwadratowej. W geometrii płaskiego kwadratu, pod wpływem pola ligandów, orbital ($d_{x^2-y^2}$) przesuwają się w kierunku wyższych wartości energii, przez co staje się silnie antywiązący, a jednocześnie trzy spośród czterech zajętych orbitali d uzyskują silną stabilizację [83].



Rysunek 5. Diagram rozszczepienia orbitali d metalu w polu krystalicznym ligandów dla kompleksów o geometrii kwadratowej płaskiej. Wiązania M-L tworzą się na osiach "x" oraz "y". Oś "z" jest prostopadła do płaszczyzny kompleksu [83].

Gdy niezajęty orbital $d_{x^2-y^2}$ w wyniku wzbudzenia o charakterze $d \rightarrow d$, zostanie obsadzony, dochodzi do zniekształcenia cząsteczki i wydłużenia wiązań Pt-L, co w konsekwencji prowadzi do bezpromienistej deaktywacji stanu podstawowego, w wyniku wewnętrznej bądź zewnętrznej konwersji energii. Aby otrzymać luminescencyjne kompleksy platyny(II), należy wprowadzić do sfery koordynacyjnej sprzężone aromatyczne ligandy, co przyczyni się do powstania nisko leżących stanów wzbudzonych o charakterze LC ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) i MLCT ($d \rightarrow \pi^*$). Cyklometalujące ligandy NCN są ligandami silnego pola, stąd stan wzbudzony typu d-d jest przesuwany w kierunku wyższych energii i wymaga wyższych energii wzbudzenia.

Dodatkowo należy wspomnieć, że tridentne kompleksy platyny(II) mają przewagę nad bidentnymi, ze względu na ich "sztywną" strukturę i krótsze wiązanie Pt-C. Ligand tridentny jest ligandem o silnym polu, co w konsekwencji daje związki platyny o intensywniejszej emisji światła [94]. Wprowadzenie do sfery koordynacyjnej drugiego, sprzężonego liganda o silnym polu jakim jest pochodna acetylidenu z grupą aryłową daje już niemal pewność, że otrzymany aryloacetylidenowy kompleks platyny będzie wykazywał emisję światła w temperaturze pokojowej, w roztworze [83].

Ze względu na płaską strukturę kompleksów platyny(II) występują liczne interakcje z cząsteczkami o podobnej strukturze takie jak: oddziaływanie warstwowe między sąsiadującymi cząsteczkami (ang. intermolecular stacking), dimeryzacja w stanie podstawowym czy też tworzenie się tzw. ekscimerów w stanie wzbudzonym.

Tzw. stacking kompleksów platyny w stanie podstawowym powoduje specyficzne oddziaływania $Pt \cdots Pt$. Jednym z efektów takiego oddziaływania jest wzrost energii orbitalu HOMO w porównaniu do energii orbitalu izolowanej molekuly, co powoduje, że energia przejść elektronowych obniża się a pasma absorpcyjne i emisyjne przesuwają się w kierunku dłuższych fal. Takie oddziaływania mogą powodować także zmianę natury najniższego energetycznie stanu wzbudzonego. W płaskich kompleksach zawierających aromatyczne ligandy może także dochodzić do oddziaływań typu π - π . Często w kompleksach platyny(II) obserwuje się emisję przy dłuższych falach wywołaną przez stan wzbudzony tzw. ekscimer, powstający w wyniku gęstego upakowania molekuł [83].

Innym, bardzo ważnym zjawiskiem występującym w kompleksach platyny jest przejście międzysystemowe $S \rightarrow T$ (ang. ISC), które zostało wspomniane w rozdziale 1.1.3. Dzięki różnorodności procesów zachodzących w kompleksach platyny ich właściwości

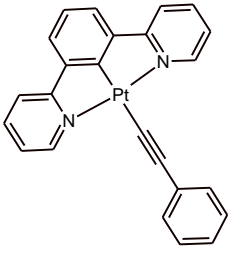
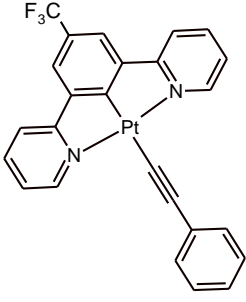
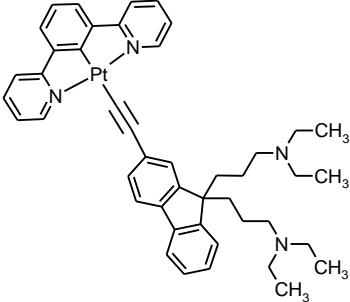
optyczne są niezwykle ciekawe. Dla tych kompleksów długość fali w procesie luminescencji może zależeć od tego czy kompleks jest w postaci ciała stałego czy też występuje w roztworze. Zmiany (właściwości emisyjnych) mogą następować również w wyniku zmielenia czy też poprzez zmianę zastosowanego rozpuszczalnika do krystalizacji. Przykładem może być kompleks NCN cyklometalowany platyny(II) z pochodną 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylu z grupami amidowymi. Zmiana rozpuszczalników użytych do krystalizacji czy też mechaniczne działanie (zmielenie) powoduje, że kompleks ten zmienia barwę emitowanego światła. Krystalizacja z DMF daje związek o maksimum emisji przy 500 nm, następnie zmielenie kompleksu powoduje emisję fali o długości 600 nm. Z kolei odparowanie MeOH z roztworu daje kompleks, który wykazuje emisję przy 700 nm. Takie właściwości są spowodowane zmieniającymi się odległościami pomiędzy atomami platyny w sąsiadujących ze sobą cząsteczkach oraz powstającymi wiązaniami wodorowymi między cząsteczkami kompleksu a rozpuszczalnikiem [95, 96].

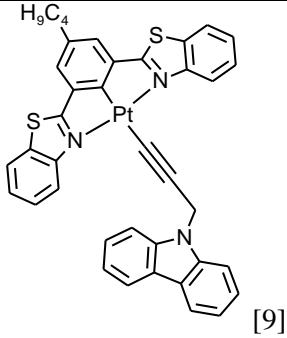
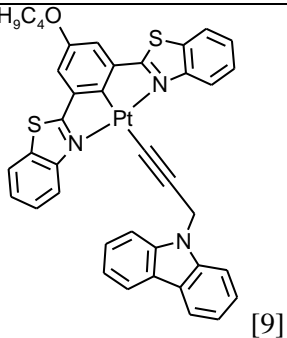
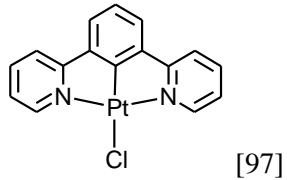
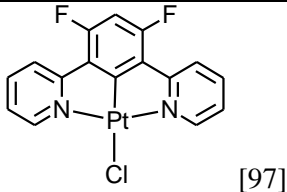
NCN cyklometalowane chlorkowe kompleksy platyny wykazują absorpcję i emisję światła w szerokim zakresie (omawiane wartości odnoszą się do pomiarów wykonywanych w roztworach). Związki z fragmentami pirydynowymi absorbują w zakresie od 330 do 490 nm. Natomiast emisję obserwuje się w zakresie od 400 do 550 nm [56-58]. Zmiana fragmentu N-donorowego z pirydynowego na pochodne benzotiazolowe powoduje znaczną zmianę długości fali emisji od 550 do 680 nm. Natomiast w widmach absorpcyjnych nie obserwuje się znaczących zmian. Absorpcja światła pozostaje w podobnym zakresie długości fal w porównaniu do kompleksów z fragmentami pirydynowymi. W Tabeli 3 przedstawiono znane w literaturze, cyklometalowane i etynylowe kompleksy platyny(II) z ligandami podobnymi strukturalnie do ligandów zastosowanych w niniejszej dysertacji.

Jak wspomniano wcześniej liczba znanych, acetylidenowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny jest niewielka. Ponadto, jedynie dla kompleksów z fenyloetynylem jako ligandem pomocniczym i 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylem jako ligandem NCN, odnotowano wpływ acetylidenowego liganda na wielkość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO. Wymiana liganda chlorkowego na fenyloacetylenowy wpływa na energię orbitalu HOMO destabilizując go, natomiast nie ma wpływu na orbital LUMO, przez co uzyskuje się mniejsze wartości przerwy energetycznej. Taka zależność wynika z faktu, że orbital HOMO jest kombinacją orbitalu d metali i π liganda etynylowego natomiast orbital LUMO jest praktycznie całkowicie zlokalizowany na ligandzie NCN cyklometalującym [86].

Fenyloacetylenowe kompleksy platyny(II) z 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylem jako ligandem cyklometalującym wykazują absorpcję światła w zakresie 330 - 460 nm, a emisję w zakresie 480 - 540 nm [60]. Natomiast jedyny odnotowany w literaturze kompleks platyny(II) z pochodną (fluoren-2-ylo)etynylu i 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylem, wykazuje absorpcję w zakresie od 330 do 450 nm, a emisję w roztworze przy 520 nm [76]. Szczegółowe dane odnośnie znanych, acetylidenowych kompleksów Pt(II) zostały przedstawione w Tabeli 3.

Tabela 3. Przykłady znanych w literaturze NCN cyklometalowanych acetylidenowych i chlorkowych kompleksów platyny(II) oraz ich właściwości fotofizyczne.

L.p.	Struktura kompleksu	Absorpcja ^a λ_{\max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	Emisja ^a λ_{\max} [nm]	τ [μ s] ^a	Φ_{lum} ^a
1	 [91]	265 (45440), 291 (34840), 391 (9310)	496 528	2.7 2.6	0.52
2	 [91]	260 (43350), 288 (29890), 389 (8180)	486 513	1.7 1.3	
3	 [76]	330 (>50000), 360-480 (16000)	520	-	-

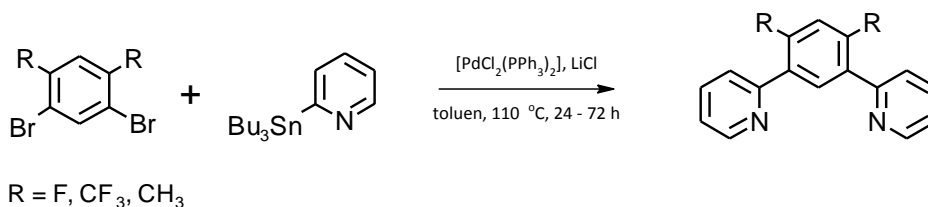
4	 [9]	295 (44 330), 320 (39 210), 391 (11 340), 417 (11 550), 441 (14 750)	553, 598, 646	2.4	0.09
5	 [9]	296 (35 480), 321 (30 970), 395 (8470), 467 (9700)	582, 631, 680	6.3	0.02
6	 [97]	238 (33000), 256 (25800), 277 (20400), 290 (21100), 332 (6510), 380 (8690), 401 (7010)	491, 524, 562	7.2	0.6
7	 [97]	261(30009), 287(21800), 322(8200), 335(11100), 375(10400)	471	5.8	0.6
a) Pomiary absorpcji i emisji zostały wykonane w roztworze CH ₂ Cl ₂ w T = 293 K. b) Pomiary zostały wykonane w roztworze 2-Me-THF w T = 293 K.					

1.3 Synteza prekursorów ligandów NCN cyklometalujących

W poniższym rozdziale przedstawiony zostanie - w formie skrótowej - przegląd literaturowy dotyczący syntezy prekursorów ligandów NCN cyklometalujących. Prekursory ligandów NCN cyklometalujących otrzymuje się głównie w reakcjach sprzęgania typu Stille'go, Suzuki-Miyaura czy też Negishi.

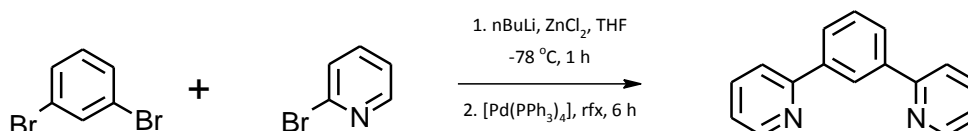
Najczęściej wykorzystywaną metodą otrzymywania prekursorów ligandów NCN cyklometalujących jest reakcja sprzęgania Stille'go. Polega ona na sprzęgnięciu halogenopochodnej benzenu i 2-(tributylostannylo)pirydyną w obecności katalizatora

palladowego i soli, np. LiCl. Reakcję prowadzi się w wysokowrzącym rozpuszczalniku (np. toluenie), w inertnym środowisku. Grupa Williamsa otrzymała trzy pochodne 1,3-bis-(pirydyn-2-ylo)benzenu (Schemat 20) według ww. metody Stille'go z wydajnościami od 25 do 53% [7].



Schemat 20. Reakcja sprzęgania Stille'go - otrzymywanie NCN cyklometalujących ligandów [7, 85].

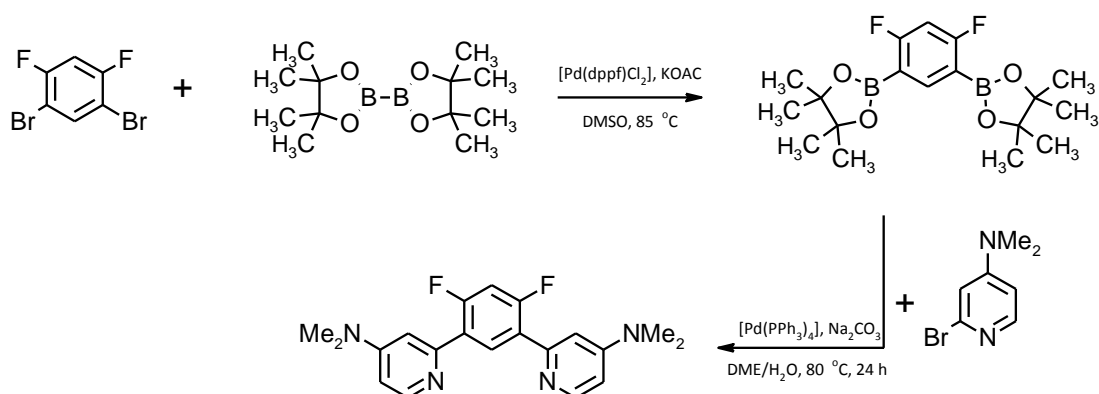
Drugą metodą, chociaż mniej popularną (otrzymywania NCN cyklometalujących ligandów) jest sprzęganie Negishi'ego. W pierwszym etapie przeprowadza się litiowanie 2-bromopirydyny za pomocą n-butyrolitu, w temperaturze - 78 °C, następnie produkt pośredni przy użyciu ZnCl₂ i katalizatora palladowego ([Pd(PPh₃)₄]) sprzęga się z 1,3-dibromobenzenem. Według opisanej metody (Schemat 21) grupa Nishihara otrzymała 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzen z wydajnością 78% [98].



Schemat 21. Otrzymywanie 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu na drodze sprzęgania Negishi [98].

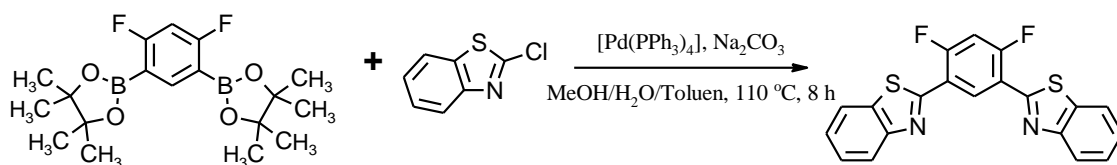
Alternatywną metodą do tej z użyciem silnie trujących związków cyny (sprzęganie Stille'go) jest metoda z wykorzystaniem prawie obojętnych, bardzo trwałych związków boroorganicznych [99, 100]. Te ostatnie, tj. organiczne estry kwasu boronowego są wykorzystywane w reakcjach sprzęgania Suzuki-Miyaury, za pomocą których otrzymuje się pochodne NCN cyklometalujących ligandów [10, 95, 101]. Reakcja Suzuki-Miyaury opiera się na otrzymaniu w pierwszym etapie estru kwasu boronowego (pinakolowej) pochodnej aromatycznej, a następnie sprzęgnięciu jej z inną halogenopochodną. Estry pinakolowe kwasu boronowego otrzymuje się na drodze sprzęgania halogenopochodnej aromatycznej

z 4,4,4',4',5,5,5',5'-oktametylo-2,2'-bi-(1,3,2)-dioksaboronianem (B₂pin) w obecności katalizatora palladowego ([Pd(dppf)Cl₂]) oraz zasady np. KOAc. Rossi wraz z współpracownikami otrzymali 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzen z wydajnością reakcji równą 86%. Otrzymany ester poddany reakcji sprzęgania z 2-bromo-4-(dimetyloamino)pirydyną w obecności [Pd(PPh₃)₄] i Na₂CO₃, dał prekursor NCN cyklometalującego liganda - 2,4-difluoro-2,4-(4-(dimetyloamino)pirydyn-2-ylo)benzen z 51% wydajnością (Schemat 22) [10].



Schemat 22. Otrzymywanie 1,3-bis(4-(dimetyloamino)pirydyn-2-ylo)benzen w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaury [10].

Obecnie szeroko stosowaną metodą otrzymywania pochodnych 1,3-bis(benzotiaz-2-ylo)benzen jest reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaury. W 2017 roku opisano syntezę 2,4-difluoro-2,4-bis(benzotiaz-2-ylo)benzen (**bz-fen-F2**) poprzez reakcję sprzęgania 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzen z 2-chlorobenzotiazolem, katalizowaną [Pd(PPh₃)₄], w obecności zasady np. Na₂CO₃, z wydajnością rzędu 76% (Schemat 23) [11].



Schemat 23. Otrzymywanie 2,4-difluoro-2,4-bis(benzotiaz-2-ylo)benzen w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaury [11].

2. Część badawcza

Niniejsza dysertacja jest dedykowana bis-cyklometalowanym kompleksom irydu(III) oraz etynyłowemu NCN cyklometalowanym kompleksom platyny(II) oraz irydu(III) - ich syntezie i wszechstronnej charakterystyce ich właściwości fotofizycznych. Prekursory ligandów NC cyklometalujących użytych do syntezy bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) zostały otrzymane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Uniwersytetu Śląskiego [102]. Natomiast wszystkie ligandy NCN cyklometalujące i aryloetynyłowe, które posłużyły do syntezy kompleksów platyny(II) i irydu(III) zostały otrzymane w ramach pracy własnej. Widma elektronowe i część widm emisyjnych zarejestrowałam samodzielnie. Natomiast pozostałe widma emisyjne, wydajności kwantowe emisji i czasy zaniku luminescencji zmierzyła Pani dr Aneta Słodek. W celu scharakteryzowania struktury elektronowej badanych kompleksów przeprowadziłam i zinterpretowałam obliczenia kwantowochemiczne metodami DFT i TD-DFT, a otrzymane rezultaty skonsultowałam z prof. M. Jaworską i dr P. Lodowskim.

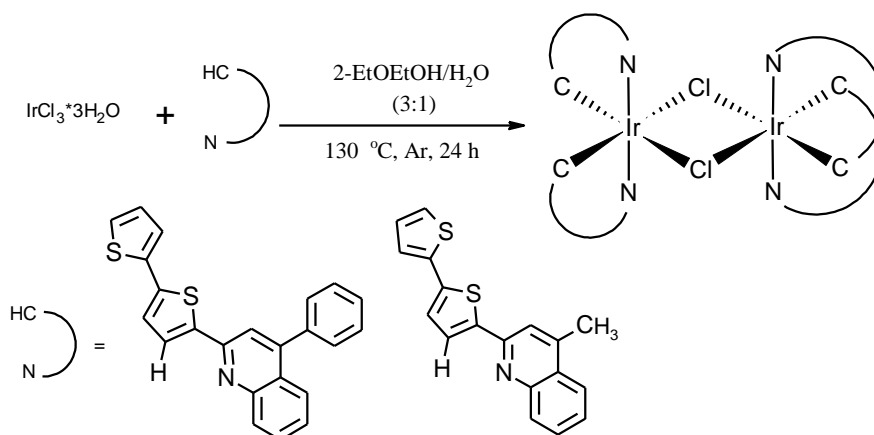
Niniejsza dysertacja była wykonywana w pierwszych latach badań w ramach realizacji projektu przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki (2011/01/B/ST5/06309, kierownik - prof. S. Krompiec) następnie w ramach projektu ORGANOMET (PBS2/A5/40/2014, zadanie 4, kierownik - prof. S. Krompiec), przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, a w ostatnich latach w ramach projektu PRELUDIUM (2015/17/N/ST5/02838) przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego byłam kierownikiem. Obliczenia DFT i TD-DFT zostały przeprowadzone w ramach grantu obliczeniowego Nr. 18, w klastrze Supernova i Bem, zainstalowanym w Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym, <http://www.wcss.wroc.pl>.

2.1 Bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III)

2.1.1 Otrzymywanie i charakterystyka bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

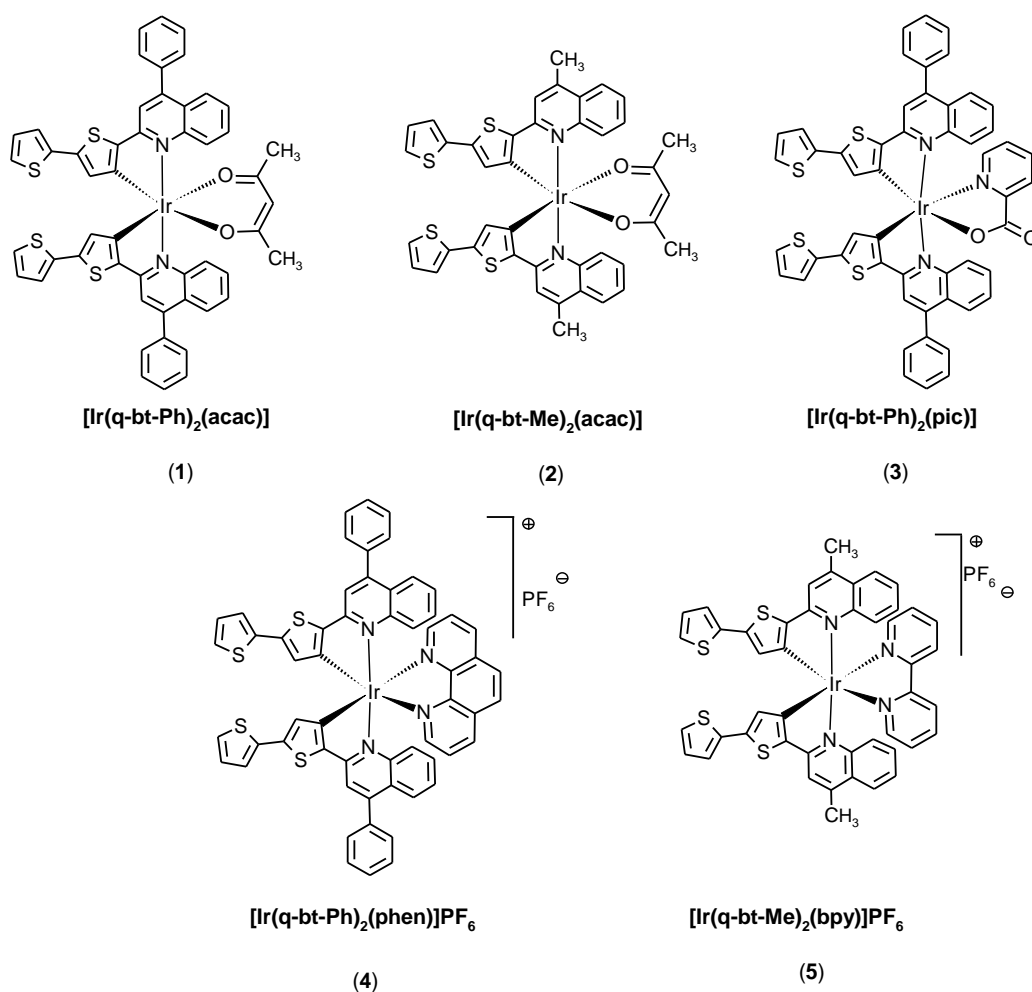
Szeroki wachlarz dostępnej literatury o bis-cyklometalowanych kompleksach irydu(III) mógłby stwarzać wrażenie, że synteza tych związków jest kwestią powtórzenia procedur literaturowych. Jednakże, zastosowanie prekursorów ligandów o różnorodnej strukturze, a zarazem o zróżnicowanym charakterze struktury elektronowej powoduje, w zależności od użytego liganda, należy indywidualnie dobrać warunki reakcji w celu skoordynowania atomu metalu. Jak wspomniano w części literaturowej (rozdział 1.1.1), synteza

bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) rozpoczyna się od otrzymania dimerycznego kompleksu irydu z mostkującymi ligandami chlorkowymi. W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej otrzymano dwa dimery - z 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylo-chinolinianem (**q-bt-Ph**) i 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinolinianem (**q-bt-Me**). Syntezę przeprowadzono w oparciu o dobrze znaną reakcję Nonoyamy [66]. Handlowy, uwodniony chlorek irydu(III) ogrzewano w temperaturze 130 °C, przez 24 godzin z 2.1 eq. molowym prekursora liganda w mieszaninie rozpuszczalników 2-EtOEtOH/H₂O (3:1) (Schemat 24).



Schemat 24. Schemat otrzymywania dimerycznych kompleksów irydu(III) - di- μ -chloro-tetrakis[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinoliniano-N,C⁴]]diiryd(III) - A, di- μ -chloro-tetrakis[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliniano-N,C⁴]]diiryd(III) - B.

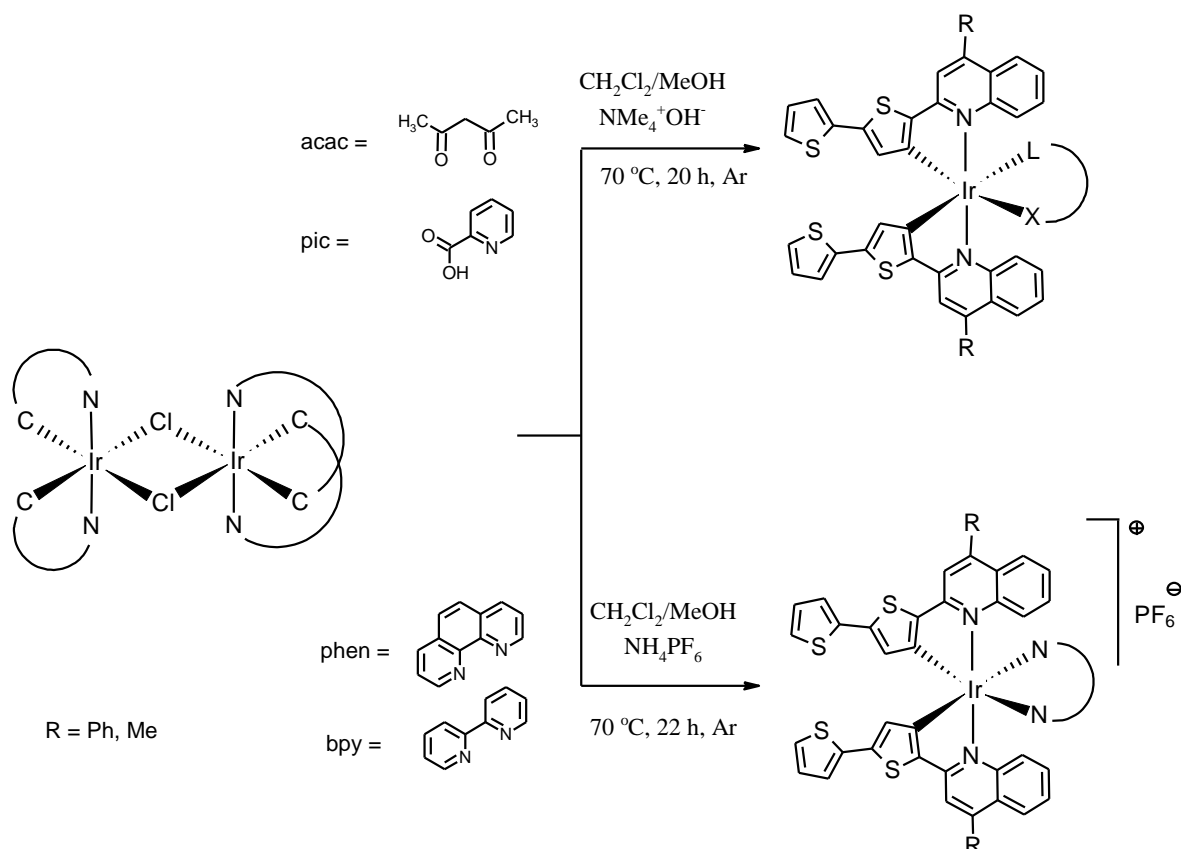
Po kilku godzinach ogrzewania, barwa mieszaniny zmieniała się z fioletowej na czerwoną. Otrzymane dimery wydzielono poprzez strącanie w wodzie. Wytrącony osad wysuszono i rozpuszczono w CH₂Cl₂, a finalnie strącono do heksanu. Prekursory ligandów rozpuszczają się w heksanie (**q-bt-Me** - dobrze, **q-bt-Ph** - słabo), przez co otrzymane dimery są częściowo oczyszczone (zanieczyszczone prekursorami ligandów). Próby uzyskania czystego produktu za pomocą chromatografii kolumnowej czy krystalizacji nie przyniosły oczekiwanego efektu. Widma ¹H NMR dowodzą, że produkty (dimeryczne kompleksy) są nadal zanieczyszczone, a ponadto straty podczas zastosowania wyżej wymienionych procedur oczyszczania są znaczne. W związku z powyższym do dalszych syntez używano dimery wstępnie oczyszczone (nadal zawierające nieco prekursora liganda cyklometalującego).



Rysunek 6. Struktury otrzymanych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

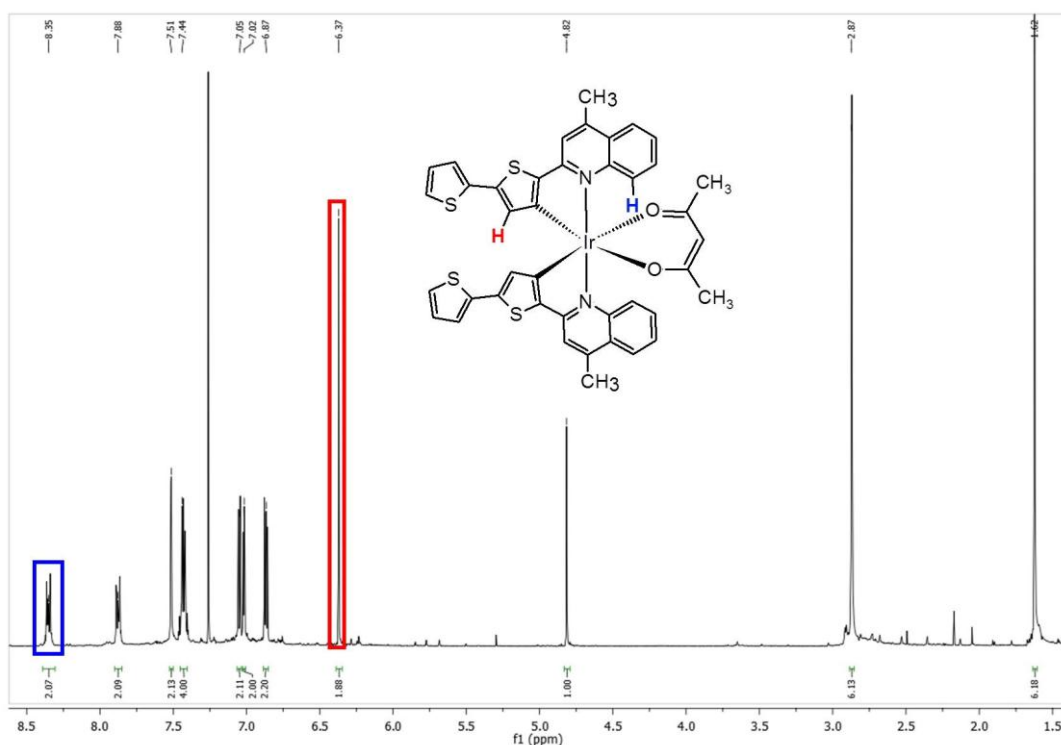
Dimeryczne kompleksy irydu(III) posłużyły jako substraty do otrzymania serii obojętnych i kationowych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) **[Ir(q-bt-Ph)₂(acac)]** - bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinoliniano-C⁴,N)(2,4-pentanodioniano-O²,O⁴)irydu(III) - (1), **[Ir(q-bt-Me)₂(acac)]** - bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliniano-C⁴,N)(2,4-pentanodioniano-O²,O⁴)irydu(III) - (2), **[Ir(q-bt-Ph)₂(pic)]** - bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinoliniano-C⁴,N)(pikoliniano-N,O)irydu(III) - (3), **[Ir(q-bt-Ph)₂(phen)]PF₆** - heksafluorofosforan bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinoliniano-C⁴,N)(1,10-fenantrolina-N,N)irydu(III) - (4), **[Ir(q-bt-Me)₂(bpy)]PF₆** - heksafluorofosforan bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliniano-C⁴,N)(2,2'-bipirydyna-N,N)irydu(III) (5), które zostały przedstawione na Rysunku 6.

Syntezę kompleksów obojętnych rozpoczęto od otrzymania związków z najczęściej stosowanym ligandem pomocniczym tj. acetyloacetonianem (acac). W celu otrzymania (**1**) - **[Ir(q-bt-Ph)₂(acac)]**, dimer chlorkowy ogrzewano w 2-EtOEtOH z 2.5 eq. Hacac w obecności 10 eq. Na₂CO₃, przez dobę w temperaturze 130 °C. Jednakże w powyższych warunkach reakcja nie zaszła. Węglan sodu okazał się być zbyt słabą zasadą aby oderwać chlor z wiązania Ir-Cl w dimerze, wobec tego podjęto próby syntezy kompleksu (**1**) z wykorzystaniem mocniejszej zasady. Stosując 10-krotny nadmiar wodorotlenku tetrametyloamoniowego (25% roztwór w MeOH) udało się otrzymać oczekiwany kompleks (Schemat 25). Opierając się na procedurach literaturowych (w których używany był wodorotlenek tetrabutylamoniowy [41, 49, 50]) otrzymano (**1**), w wyniku ogrzewania dimeru irydowego i 2.5-krotnego nadmiaru liganda (Hacac) z dodatkiem wodorotlenku tetrametyloamoniowego (25% roztwór w MeOH). Reakcję prowadzono w mieszaninie rozpuszczalników MeOH/CH₂Cl₂ o stosunku objętościowym 1:1, w temperaturze 70 °C w atmosferze argonu przez 24 godziny. Po odparowaniu lotnych frakcji na wyparce rotacyjnej, surowy produkt rozpuszczono w CH₂Cl₂ i przemyto wodą. Fazę organiczną wysuszono za pomocą bezwodnego MgSO₄, a po odsączeniu od środka suszącego, do przesączu dodano MeOH. Poprzez powolne odparowywanie rozpuszczalników (głównie CH₂Cl₂) z mieszaniny CH₂Cl₂/MeOH, uzyskano osad produktu. Kompleks odsączono i wysuszono na pompie próżniowej, otrzymując czerwony osad z wydajnością równą 19%. Takie same warunki reakcji jak dla (**1**) zastosowano do otrzymania obojętnego kompleksu irydu(III) - (**2**) - **[Ir(q-bt-Me)₂(acac)]**, stosując odpowiedni dimer irydowy i acetyloacetonian jako ligand pomocniczy. Kompleks otrzymano z wydajnością 35%. W celu otrzymania (**3**) - **[Ir(q-bt-Ph)₂(pic)]**, odpowiedni dimer irydowy poddano reakcji z kwasem 2-pirydyno-karboksylowym, w takich samych warunkach jak opisano powyżej. Otrzymano kompleks (**3**) z wydajnością równą 61%. Wszystkie syntezy obojętnych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) oraz kompleksów kationowych przedstawia Schemat 25.



Schemat 25. Otrzymywanie obojętnych i kationowych, bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylochinolinianem (**q-bt-Ph**) i 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinolinianem (**q-bt-Me**).

Zsyntezowano również dwa kationowe kompleksy irydu(III) - (5) $[\text{Ir}(\text{q-bt-Me})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ oraz (4) - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{phen})]\text{PF}_6$. Syntezy zrealizowano ogrzewając odpowiedni dimer irydowy z prekursorem liganda pomocniczego - 2,2'-bipirydyną (**bpy**) oraz 1,10-fenantroliną (**phen**). Substraty ogrzewano przez 17 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, którym była mieszanina $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (o stosunku objętościowym 3:1). Po tym czasie - aby wytrącić produkt kationowy w postaci soli - dodano NH_4PF_6 w roztworze metanolowym i ogrzewano w tej samej temperaturze przez 5 godzin. Po reakcji, w celu oddzielenia nieorganicznych składników, całość rozpuszczalników odparowano, a następnie dodano CH_2Cl_2 i odsączono roztwór produktu od nieorganicznego osadu. W przypadku kompleksu (4) przesącz odparowano, a produkt rozpuszczono w niewielkiej ilości CH_2Cl_2 i strącono poprzez dodanie Et_2O . Natomiast kompleks (5) oczyszczono poprzez powolne odparowanie rozpuszczalników (głównie CH_2Cl_2) z mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Wytrącone osady odsączono i wysuszono na pompie próżniowej. Kompleks (4) otrzymano z wydajnością 35%, a kompleks (5) z 62% wydajnością.



Rysunek 7. Widmo ^1H NMR $[\text{Ir}(\text{q-bt-Me})_2(\text{acac})]$ - (2).

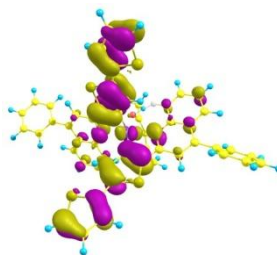
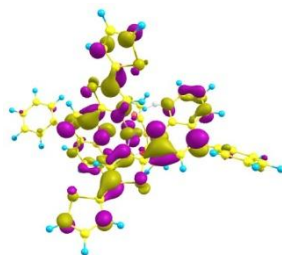
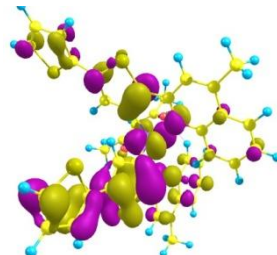
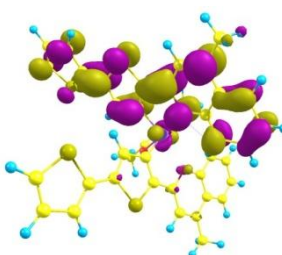
Otrzymanie oczekiwanego kompleksu, w prosty sposób potwierdzono za pomocą analizy widm ^1H NMR. Dla przykładu, na Rysunku 7 przedstawiono widmo ^1H NMR dla kompleksu (2) - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Me})_2(\text{acac})]$. W wyniku koordynacji węgla C4 bitiofenu przez atom irydu następuje zanik sygnału pochodzącego od protonu przy węglu C4. Co ważniejsze, sygnał protonu przy C3-bitiofenu (na Rysunku 7 fragment widma zaznaczony na czerwono) pojawiający się jako singlet jest silnie przesłaniany przez wytworzone sąsiadujące wiązanie koordynacyjne. Sygnał protonu (C3 bitiofenu) przesuwają się w kierunku niższych częstości o -0.85 ppm (w stosunku do sygnału obecnego dla prekursora liganda - 2-(2,2'-bitiofeno)-4-metylochinoliny). Odwrotny, jednakże nie tak mocny efekt obserwuje się dla protonu przy węglu C8 chinoliny (na Rysunku 7 fragment widma zaznaczono na niebiesko). W wyniku przesunięcia gęstości elektronowej w kierunku wiązania Ir-N następuje odsłanianie sąsiadującego protonu i przesunięcie chemiczne zmienia się o +0.27 ppm, w kierunku wyższych częstości (w stosunku do wolnego liganda). Wszystkie otrzymane bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III) scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR i ^{13}C NMR oraz spektrometrii mas (HRMS).

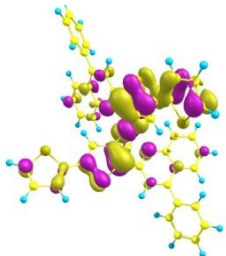
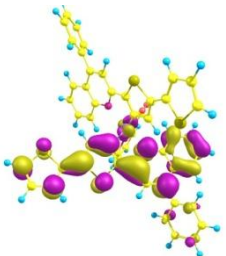
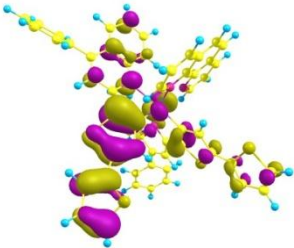
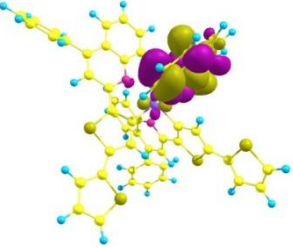
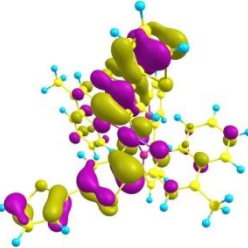
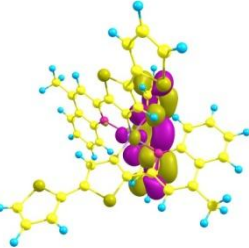
2.1.2 Struktura elektronowa bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

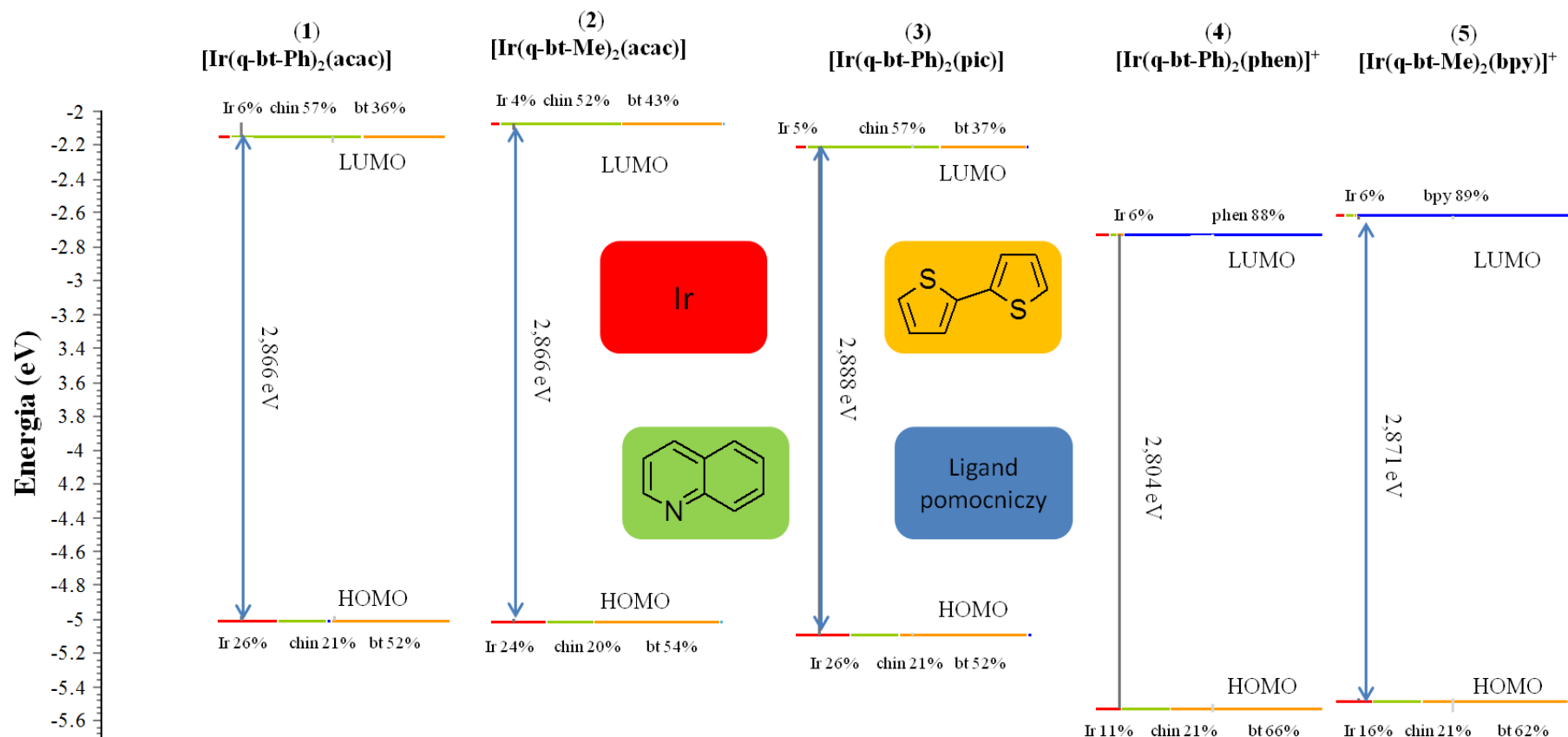
W celu określenia wpływu budowy chemicznej związku na jego właściwości absorpcyjne i luminescencyjne niezbędne jest zbadanie jego struktury elektronowej. W niniejszej pracy dla otrzymanych związków przeprowadziłam obliczenia kwantowochemiczne metodami DFT i TD-DFT. Opis metodyki przeprowadzonych obliczeń zamieszczony jest w części eksperymentalnej rozprawy, w rozdziale 3.1.3.

W Tabeli 4 zestawiono charakterystykę przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ oraz przedstawiono kontury orbitali HOMO i LUMO dla bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III). W przypadku kompleksów obojętnych, obliczone energie wzbudzenia do pierwszego stanu singletowego są w przedziale od 518 do 528 nm. Kompleksy z pierścieniem fenyłowym w ligandzie cyklometalującym - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{LX})]$ mają niższą energię wzbudzenia, w porównaniu z analogicznymi kompleksami z grupą metylową $[\text{Ir}(\text{q-bt-Me})_2(\text{LX})]$. We wszystkich kompleksach obojętnych, przejście $S_0 \rightarrow S_1$ związane jest z przeniesieniem gęstości elektronowej z orbitali d/π na π^* ligandów cyklometalujących, zatem charakter tych przejść określić można jako MLCT/LLCT. Moce oscylatora przejścia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ dla kompleksów obojętnych wahają się w granicach od 0.09 do 0.19. W przypadku kompleksów kationowych, obliczone długości fali wzbudzenia do stanu S_1 wynoszą 538 i 550 nm. Rozważane wzbudzenie następuje z orbitalu d/π na orbitale π^* ligandów pomocniczych i jego charakter można jednoznacznie określić jako MLCT/LLCT. Dla kompleksów kationowych, obliczona, mała moc oscylatora przejścia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ sugeruje, że na eksperymentalnych widmach absorpcyjnych będzie znajdowało się ono w tzw. „ogonie” z bardzo niską, prawie niezauważalną intensywnością. Nie mniej stan ten może pełnić kluczową rolę w procesach fotochemicznych.

Tabela 4. Charakter przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ oraz kontury orbitali HOMO i LUMO bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

Związek	Charakter przejścia $S_0 \rightarrow S_1$	Szczegóły przejścia $S_0 \rightarrow S_1$		Kontury orbitali	
		Długość fali [nm] (eV)	Moc oscylatora - f	HOMO	LUMO
Kompleksy obojętne					
<div><div>[Ir(q-bt-Ph)₂(acac)]</div><div>(1)</div></div>	<div>HOMO → LUMO</div> <div>$d/\pi \rightarrow \pi^*$</div> <div>MLCT/LLCT</div>	<div>529</div> <div>(2.3)</div>	<div>0.088</div>	<div></div> <div>$d_{Ir}/\pi_{bt(2)}/\pi_{bt(1)}$</div>	<div></div> <div>$\pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$</div>
<div><div>[Ir(q-bt-Me)₂(acac)]</div><div>(2)</div></div>	<div>HOMO → LUMO</div> <div>$d/\pi \rightarrow \pi^*$</div> <div>MLCT/LLCT</div>	<div>518</div> <div>(2.391)</div>	<div>0.109</div>	<div></div> <div>$d_{Ir}/\pi_{quin-bt(1)}/\pi_{bt(2)}$</div>	<div></div> <div>$\pi^*_{quin-bt(2)}$</div>

<p>[Ir(q-bt-Ph)₂(pic)] (3)</p>	<p>HOMO → LUMO d/π → π* MLCT/LLCT</p>	<p>525 (2.36)</p>	<p>0.195</p>	 <p>$d_{Ir}/\pi_{bt(1)}/\pi_{bt(2)}$</p>	 <p>$\pi^*_{quin-bt(2)}$</p>
Kompleksy kationowe					
<p>[Ir(q-bt-Ph)₂(phen)]⁺ (4)</p>	<p>HOMO → LUMO d/π → π* MLCT/LLCT</p>	<p>550 (2.54)</p>	<p>0.0096</p>	 <p>$d_{Ir}/\pi_{bt(2)}/\pi_{bt(1)}$</p>	 <p>π^*_{phen}</p>
<p>[Ir(q-bt-Me)₂(bpy)]⁺ (5)</p>	<p>HOMO → LUMO d/π → π* MLCT/LLCT</p>	<p>538 (2.304)</p>	<p>0.0042</p>	 <p>$d_{Ir}/\pi_{bt(1)}/\pi_{bt(2)}$</p>	 <p>π^*_{bpy}</p>



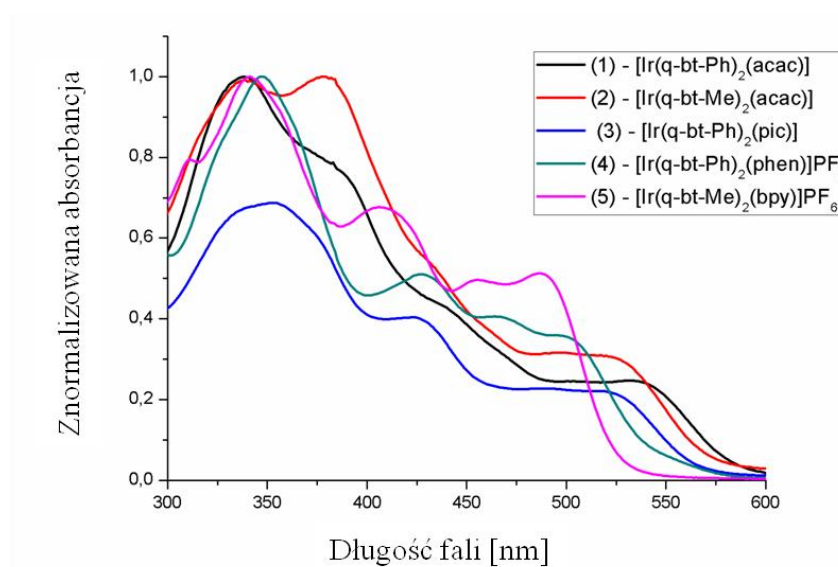
Rysunek 8. Diagram energetyczny orbitali HOMO i LUMO kompleksów irydu(III) z bis-cyklometalującymi ligandami z uwzględnieniem sumarycznych udziałów procentowych orbitali atomowych, atomów poszczególnych fragmentów cząsteczki. Na rysunku podano wartość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalem HOMO i LUMO.

Na Rysunku 8 przedstawiono diagram energetyczny orbitali HOMO i LUMO bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) wraz z udziałami procentowymi orbitali poszczególnych fragmentów cząsteczki w orbitalach molekularnych HOMO i LUMO. Orbital HOMO o charakterze d/π , w kompleksach obojętnych jest zlokalizowany w około 20% na atomie irydu, w 20% na fragmencie chinolinowym i w 50% na fragmencie bitiofenowym. Orbital π^* LUMO w kompleksach obojętnych zlokalizowany jest głównie na fragmencie chinolinowym (55%) oraz bitiofenowym (35%).

Orbitale HOMO w kompleksach kationowych są zlokalizowane w około 15% na atomie irydu, w 20% na fragmencie chinolinowym oraz w 60% na fragmencie bitiofenowym. Natomiast orbital π^* LUMO jest prawie całkowicie w 90%, zlokalizowany na ligandzie pomocniczym. Przerwy energetyczne pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO dla wszystkich kompleksów są bardzo podobne.

2.1.3 Właściwości absorpcyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Dla otrzymanych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) (1) - (5) zarejestrowano widma absorpcyjne. W Tabeli 5 zestawiono właściwości absorpcyjne i emisyjne omawianych związków. Elektronowe widma absorpcyjne kompleksów, które przedstawione są na Rysunku 9, wykonano w roztworze CH_2Cl_2 o stężeniu 10^{-5} mol/dm^3 .



Rysunek 9. Widma absorpcyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) (1) - (5), wykonane w CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm^3).

Bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III) z 2-bitiofenylochinolinianem jako ligandem głównym wykazują absorpcję światła w zakresie 270 - 540 nm. Maksima absorpcji charakteryzują się wysokimi wartościami molowego współczynnika absorpcji - od 5000 do 25 000 [M⁻¹cm⁻¹], co świadczy, że związki silnie pochłaniają światło w tym zakresie. Kompleksy obojętne absorbują światło w szerszym zakresie długości fali niż kompleksy kationowe. Maksimum absorpcji w części długofalowej widma dla kompleksów obojętnych pojawia się przy około 530 nm, natomiast dla kompleksów kationowych przy 495 nm.

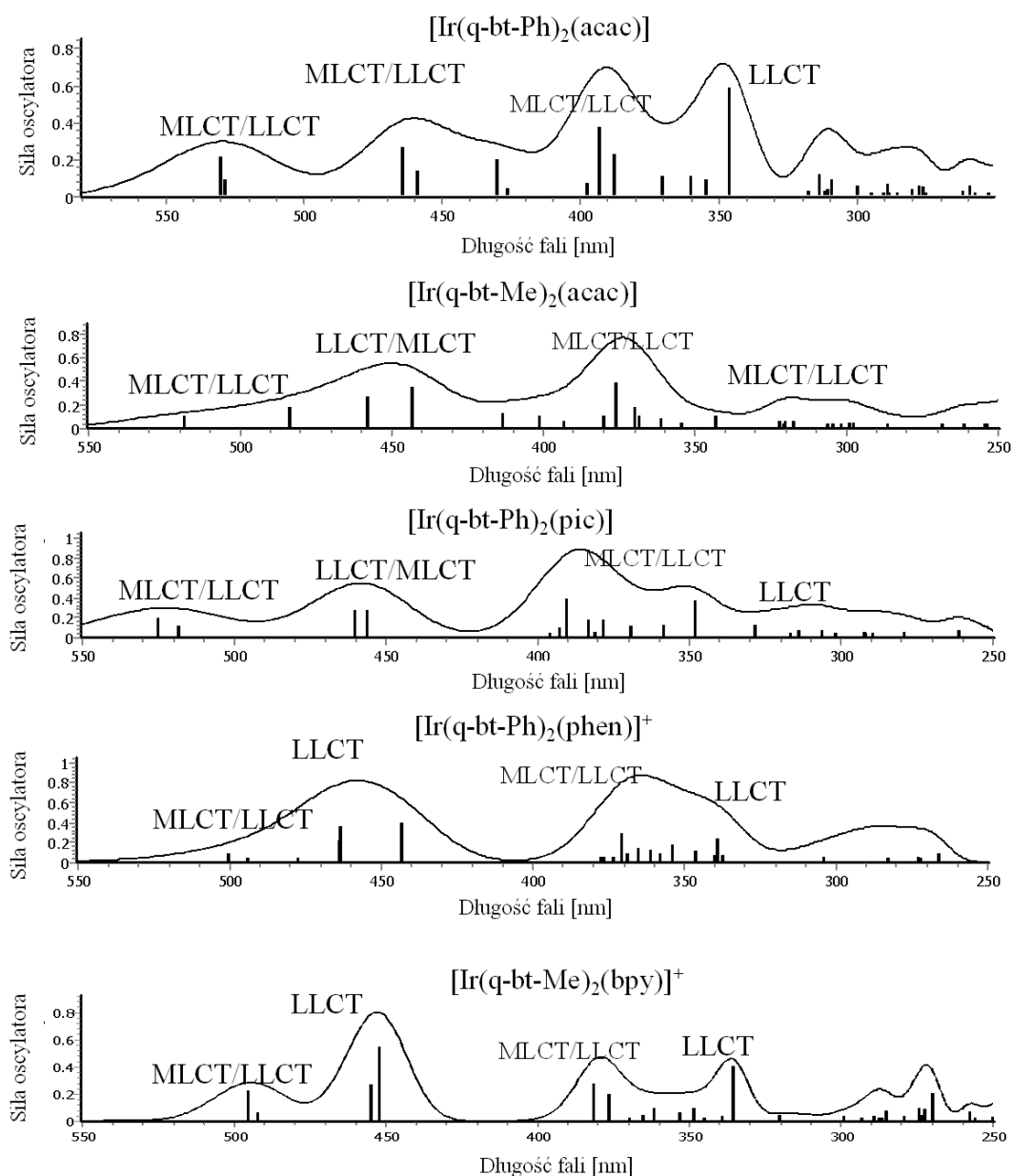
Tabela 5. Właściwości fotofizyczne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z pochodnymi 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)chinolinianu.

Związek	Absorpcja λ_{\max}^a [nm] (log ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	Emisja ^b λ_{\max} [nm]
(1) [Ir(q-bt-Ph) ₂ (acac)]	337 (20892), 389 (15848), 434 (9549), 502 (5128), 537 (5248)	707
(2) [Ir(q-bt-Me) ₂ (acac)]	337 (15488), 379(15848), 431 (8317), 495 (4897), 526 (4786)	703
(3) [Ir(q-bt-Ph) ₂ (pic)]	276 (14125), 353 (19952), 425 (11748), 519 (6456)	704
(4) [Ir(q-bt-Ph) ₂ (phen)]PF ₆	273 (21379), 347 (22908), 427 (11748), 466 (9332), 498 (8317)	696
(5) [Ir(q-bt-Me) ₂ (bpy)]PF ₆	341 (20892), 409 (14125), 456 (10232), 488 (10715)	693
Pomiary wykonano w roztworach CH ₂ Cl ₂ o stężeniu 10 ⁻⁵ mol/dm ³ .		

Przy użyciu metody TD-DFT obliczono energię i wyznaczono charakter wertykalnych, singletowych przejść elektronowych. Obliczenia wykonano dla 100 stanów wzbudzonych, których zakres energii odpowiada zakresowi długości fal dla eksperymentalnie wyznaczonych widm absorpcyjnych. W Tabeli A, w materiałach dodatkowych, zamieszczono wyniki obliczeń dla przejść o największych mocach oscylatora. Eksperymentalnym pasmom absorpcyjnym przypisano obliczone wzbudzenia elektronowe.

Najintensywniejsze, eksperymentalne pasma absorpcyjne ($\epsilon > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pojawiają się w zakresie 200 nm - 380 nm, które powstają na skutek wzbudzeń elektronowych pomiędzy orbitalami ligandów oraz z orbitalu d_{Ir} metalu na orbitale ligandów cyklometalujących, zatem w głównej mierze pasma te mają charakter LC i w pewnym stopniu MLCT. Kolejne eksperymentalne maksima absorpcji, o mniejszej intensywności ($\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pojawiają się w zakresie 409 nm - 434 nm. Te pasma eksperymentalne są głównie wynikiem wzbudzenia związanego z przeniesieniem gęstości elektronowej w obrębie ligandów, można je więc określić jako przejścia typu LLCT oraz ILCT. W części długofalowej widma eksperymentalnego, maksima absorpcji zarejestrowano przy 537 nm dla (1) 526 nm dla (2), 519 nm (3), 498 nm dla (4) oraz 488 nm dla (5). Najniższe energetycznie pasma absorpcyjne kompleksów obojętnych, zgodnie z wynikami obliczeń kwantowochemicznych, powstają w wyniku przejść typu MLCT/LLCT (HOMO→LUMO), natomiast najniższe energetycznie pasmo dla kompleksów kationowych (4) i (5) odpowiada raczej wzbudzeniu do stanu S_2 z udziałem orbitali HOMO i LUMO+1, o czym mogą świadczyć wyższe wartości, obliczonych mocy oscylatora w porównaniu do przejścia S_1 (Tabela A). Charaktery obu nisko leżących stanów singletowych S_1 i S_2 kompleksów kationowych, są podobne i odpowiadające im wzbudzenia elektronowe można określić jako mieszane przejścia typu LLCT/MLCT. Na podstawie wyników obliczeń kwantowochemicznych wykonano symulację widm absorpcyjnych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) (1) - (5), otrzymane na drodze teoretycznej symulacje widm absorpcyjnych zamieszczono na Rysunku 10.

Różnice pomiędzy obliczonymi energiami wzbudzeń a przypisanym im wartościom długości fali dla maksimów eksperymentalnych pasm absorpcyjnych, mieszczą się w zakresie od 0.035 eV do 0.2 eV (Tabela A, materiały dodatkowe). Można zatem stwierdzić, że obliczone wartości energii wzbudzeń dla badanych kompleksów (1) - (5) dobrze korelują z danymi eksperymentalnymi.



Rysunek 10. Symulacje widm absorpcyjnych bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) (1) - (5), wykonane na podstawie obliczeń TD-DFT.

2.1.4 Właściwości luminescencyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Widma luminescencyjne kompleksów (1) - (5), zostały zmierzone w roztworze CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm³), w temperaturze pokojowej (Rysunek 11). W Tabeli 6 zamieszczono wartości maksimów emisji, czasy zaniku luminescencji oraz wydajności kwantowe bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

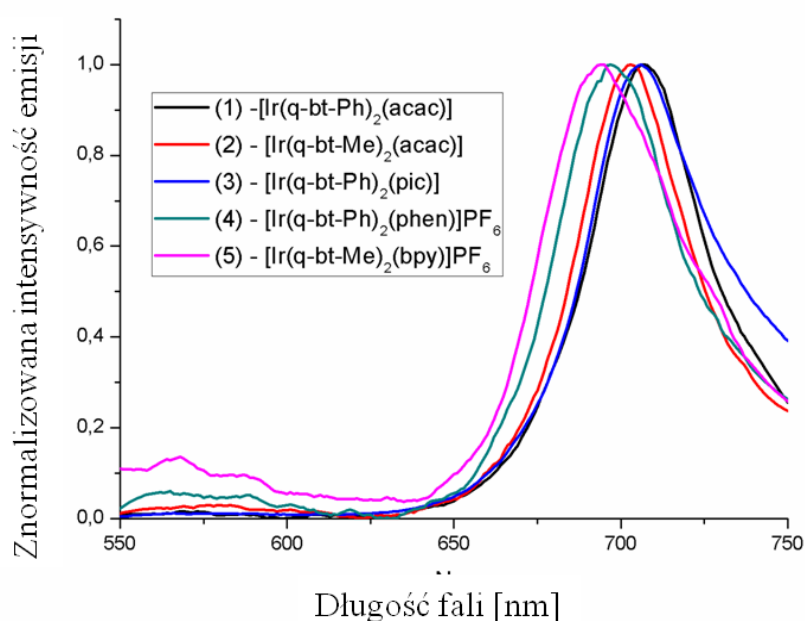
Tabela 6. Właściwości luminescencyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z pochodnymi 2-(2,2'-bitiofen-5-yl)chinolinianu.

Związek	Wzbudzenie λ_{wzb} [nm]	Emisja ^a λ_{max} [nm]	$\tau^{\text{a,b}}$ [μs]	$\Phi_{\text{lum}}^{\text{a,c}}$
(1) [Ir(q-bt-Ph) ₂ (acac)]	537	707	4.6	0.096
(2) [Ir(q-bt-Me) ₂ (acac)]	525	703	5.1	0.092
(3) [Ir(q-bt-Ph) ₂ (pic)]	519	704	5.0	0.10
(4) [Ir(q-bt-Ph) ₂ (phen)]PF ₆	499	696	4.7	0.121
(5) [Ir(q-bt-Me) ₂ (bpy)]PF ₆	499	693	5.0	0.111
a) Pomiarzy wykonano w odgazowanych roztworach CH ₂ Cl ₂ o stężeniu 10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; b) Czasy życia wyznaczone poprzez dopasowanie eksperymentalnych krzywych zaniku, gdzie $\chi \approx 1$; c) Wydajności kwantowe wyznaczone z wykorzystaniem sfery całkującej.				

Wszystkie związki emitują w czerwonym zakresie widma, a maksima emisji znajdują się w zakresie 693 - 707 nm. Kompleks obojętny (1) wykazuje maksimum emisji przy 707 nm, które jest najdalej przesunięte batochromowo w porównaniu do pozostałych związków. Zmiana podstawnika w ligandzie chinolinowym z fenyłowego na metylowy, powoduje przesunięcie hipsochromowe maksimum emisji o 4 nm (kompleks (2) $\lambda_{\text{max}} = 703$ nm). Natomiast wymiana liganda pomocniczego z **acac** na **pic**, praktycznie nie powoduje przesunięcia maksimum emisji ($\lambda_{\text{max}} = 704$ nm dla (3)). Przesunięcie maksimum emisji o 10 nm w kierunku fal krótszych odnotowano dla kompleksów kationowych (4) - (5), dla których maksimum emisji występuje odpowiednio przy 696 i 693 nm. Wyznaczone czasy zaniku luminescencji wyniosły od 4.6 do 5.1 μs, a wydajności kwantowe od 9.2 do 12%, gdzie zbliżone wartości odnotowano w literaturze, dla związków strukturalnie podobnych (Tab. 1) [36, 45, 46].

Emisja w cyklometalowanych kompleksach irydu(III) zazwyczaj ma miejsce ze stanu o mieszanym charakterze ³MLCT/³LC. Gładkie widma luminescencji obserwuje się dla stanów wzbudzonych w których dominujący charakter ma stan ³MLCT, natomiast gdy

dominujący charakter ma stan ^3LC , obserwuje się subtelny strukturę widma luminescencji [68, 121, 122, 126, 141]. Na ogół, związki organometaliczne w których dominujący charakter ma stan ^3LC wykazują dłuższe czasy życia stanu wzbudzonego niż związki, w których dominuje stan $^3\text{MLCT}$ [66, 74]. Porównując wyniki wyznaczonych właściwości luminescencyjnych dla otrzymanych bis-cyklometalowanych kompleksów z danymi literaturowymi można sugerować, że ze względu na szerokie widma emisji oraz długie czasy zaniku luminescencji (od 4.6 do 5.1 μs), emisja następuje z mieszanego stanu wzbudzonego $^3\text{MLCT}/^3\text{LC}$. Dokładniejsze określenie charakteru emisji wymaga jednakże dalszych badań



Rysunek 11. Widma luminescencyjne bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z **q-bt-Ph** oraz **q-bt-Me**.

Przy współpracy z Panią prof. Agnieszką Iwan z Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu, kompleksy - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{acac})]$ oraz $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{phen})]\text{PF}_6$ przebadano jako materiały aktywne w ogniwach słonecznych BHJC (ang. bulk heterojunction polymer solar cells). Urządzenia zostały skonstruowane z następujących warstw: ITO/PE-DOT:PSS/P3HT:PCBM:(kompleks)/Al. Tylko jeden związek, a mianowicie $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{acac})]$ wykazał różną od zera wydajność konwersji światła - PCE (ang. power-conversion efficiency) i wyniosła ona 0.25%. Jest to wartość niska, jednak obiecująca, w porównaniu do wydajności równej 2.8% otrzymanej dla innych, cyklometalowanych

kompleksów irydu(III) [103]. Więcej szczegółów dotyczących opisywanych kompleksów można znaleźć w opublikowanym artykule, którego jestem głównym autorem [104].

Podsumowanie rozdziału

W niniejszej dysertacji otrzymano i przebadano pięć nowych, bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III), gdzie ligandami cyklometalującymi były 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinolinian i 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinolinian, a ligandami pomocniczymi były acetyloacetonian, pikolinian, 2,2'-bipirydyna oraz 1,10-fentanrolina. Dimeryczne, chlorkowe kompleksy irydu(III) otrzymano z wydajnościami od 30 do 39%. Z kolei kationowe i obojętne bis-cyklometalowane kompleksy otrzymano z wydajnościami od 35 do 62%. Otrzymane kompleksy absorbują światło w zakresie 270 - 525 nm, przy czym kationowe kompleksy absorbują w węższym zakresie długości fali niż obojętne. Za absorpcję światła, w tak szerokim zakresie odpowiadają duże, bogate w elektrony ligandy organiczne. Wykonane obliczenia kwantowochemiczne dobrze korelują z danymi eksperymentalnymi. Opisywane kompleksy irydu(III) emitują światło o długości fali około 700 nm. Porównując wyniki własne z najnowszymi danymi literaturowymi [46, 73] można stwierdzić, że zwiększenie się gęstości elektronowej i charakteru donorowego ligandów cyklometalujących powoduje przesunięcie emisji światła w kierunku dłuższych fal. Dodatek jednego pierścienia tiofenowego (w ligandzie cyklometalującym) przesunęło maksimum emisji o 90 nm (w kierunku dłuższych fal). Czasy zaniku dla bis-cyklometalowanych kompleksów wyniosły od 4.6 do 5.1 μ s, a wydajności kwantowe od 9.6 do 12.1%. Porównując właściwości luminescencyjne z danymi literaturowymi, można stwierdzić, że emisja w bis-cyklometalowanych kompleksach irydu(III) zachodzi z mieszanego stanu $^3\text{MLCT}/^3\text{LC}$.

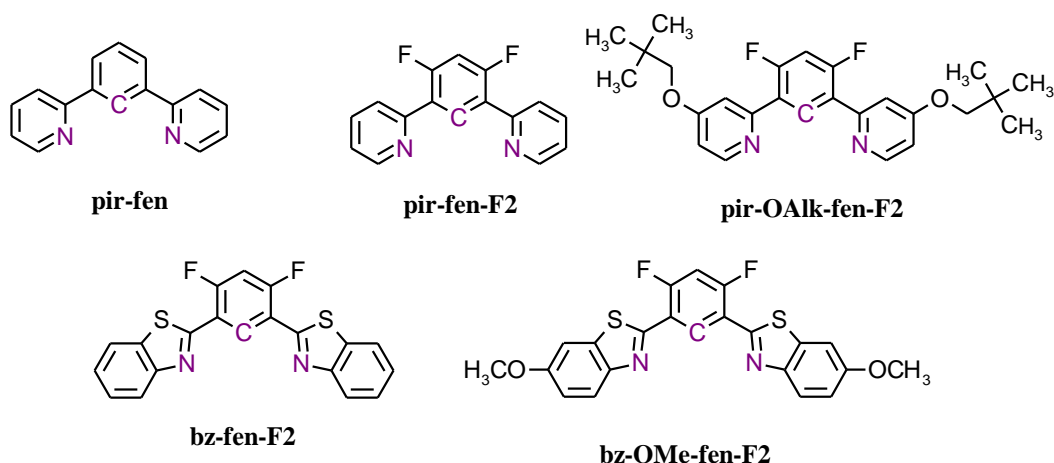
2.2 Otrzymywanie prekursorów ligandów

2.2.1 Synteza prekursorów ligandów NCN cyklometalujących

W ramach pracy otrzymano szereg prekursorów NCN cyklometalujących ligandów będących pochodnymi benzeny, które w pozycjach meta posiadają podstawniki pirydyn-2-yłowe lub benzotiazol-2-yłowe. Prekursory te posłużyły do syntezy kompleksów platyny(II) oraz irydu(III) opisanych w kolejnych rozdziałach.

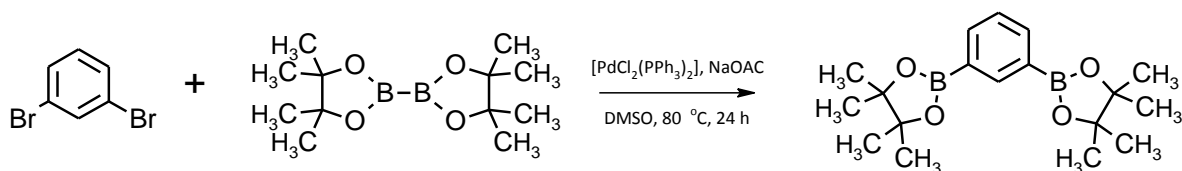
Zsyntezowano 1,3-bis(pirydyn-2-ył)benzen (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ył)benzen (**pir-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ył)-benzen (**pir-OAlk-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ył)benzen (**bz-fen-F2**) oraz 2,4-difluoro-1,5-bis(6-metoksybenzotiazol-2-ył)benzen (**bz-OMe-fen-F2**), których struktury zostały przedstawione na Rysunku 12. W celu otrzymania tridentnych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III), pozycje 2 i 4 w pierścieniu benzenowym w ligandzie muszą być zablokowane, by nie doszło do skoordynowania atomu węgla i utworzenia bis-cyklometalowanych kompleksów (ponieważ pozycja C4,C2 jest kinetycznie faworyzowana) [84]. Ligandy bis(pirydyn-2-ył)fenylowe są często wykorzystywane do syntezy luminescencyjnych kompleksów platyny(II) i irydu(III). W mojej pracy otrzymałam taką grupę związków, by móc określić wpływ struktury liganda na możliwość metalacji czyli tworzenia się δ -karbylowego wiązania Pt-C, w zależności od otoczenia chemicznego. Dlatego też podstawione grupy pirydynowe i benzotiazolowe wybrano do syntezy NCN cyklometalujących ligandów. W przypadku kompleksów platyny i irydu z ligandami bis(benzotiazol-2-ył)fenylowymi, znane były w literaturze tylko związki z podstawnikami w pozycji para w stosunku do wiązania Pt-C [9, 10, 87, 105]. W mojej pracy otrzymałam związki z atomami fluoru w pozycji meta środkowego pierścienia fenylowego liganda i z podstawnikami OMe w pozycji 6 pierścieni benzotiazolowych.

Przedstawione poniżej prekursory ligandów cyklometalujących mogą być otrzymane z wykorzystaniem sprzęgania Stille'go lub sprzęgania Suzuki-Miyaury. W niniejszej dysertacji wybrano ten drugi wariant - głównie ze względu na zdecydowanie większą toksyczność związków cynoorganicznych niż boroorganicznych. Syntezy prekursorów ligandów NCN cyklometalujących były przeprowadzone dwuetapowo. Pierwszym etapem było otrzymywanie diestrów pinakolowych kwasu boronowego z pochodnych benzeny (motywy boronowe w pozycjach 1,3). W drugim etapie diestry te sprzęgano z bromopochodnymi pirydyny i benzotiazolu.



Rysunek 12. Struktury zsyntezowanych prekursorów ligandów NCN cyklometalujących, wraz z zaznaczeniem (kolorem fioletowym) atomów koordynujących.

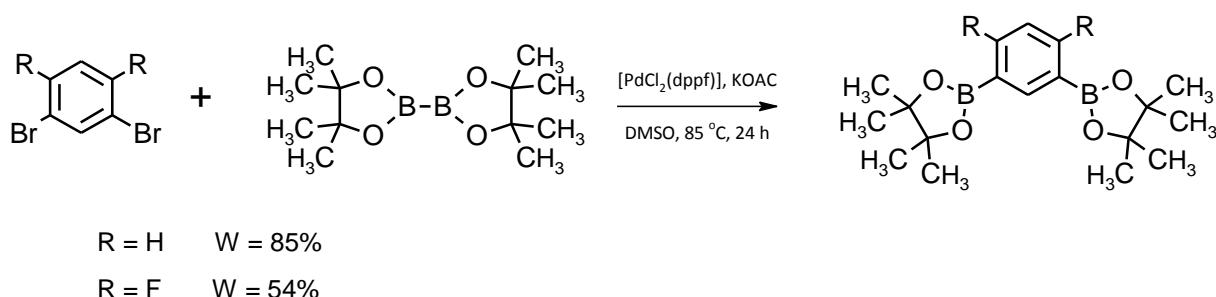
Jak wspomniano, pierwszym etapem syntezy omawianych ligandów było otrzymanie pochodnych 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu. Najpierw podjęto próby zsyntezowania 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu wychodząc z 1,3-dibromobenzenu, przy użyciu 4,4,4',4',5,5,5',5'-oktametylo-2,2'-bi-(1,3,2)-dioksaboronianianu (B_2pin), gdzie katalizatorem reakcji był $[PdCl_2(PPh_3)_2]$. W reakcjach użyto zasady NaOAc, a rozpuszczalnikiem był DMSO. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90 °C, przez 24 godziny, a produkt otrzymano z 30% wydajnością (Schemat 26).



Schemat 26. Otrzymywanie 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu.

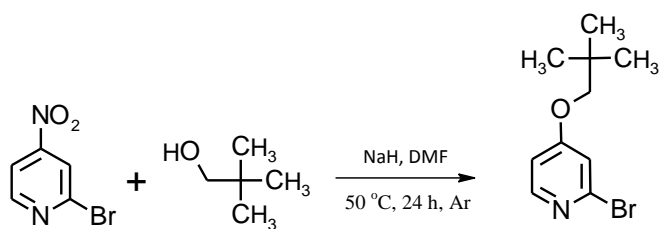
Poszukiwano bardziej wydajnej metody syntezy estru pinakolowego kwasu boronowego benzenu. Zmiana katalizatora reakcji na $[PdCl_2(dppf)]$ ([1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen]-dichloropallad(II)) zdecydowanie podniosła wydajność otrzymanych produktów. Warunki jakie zastosowano w syntezie estrów kwasu boronowego były odzwierciedleniem warunków literaturowych [106]. Zastosowanie $[PdCl_2(dppf)]$ jako katalizatora i KOAc jako zasady, w silnie polarnym rozpuszczalniku (np. DMSO, 1,4-dioksan), pozwoliło

przeprowadzić reakcję z wydajnością 80 - 90%. Otrzymano estry pinakolowe kwasu fenyl-1,3-diboronowego oraz 2,4-difluorofenyl-1,5-diboronowego (Schemat 27).



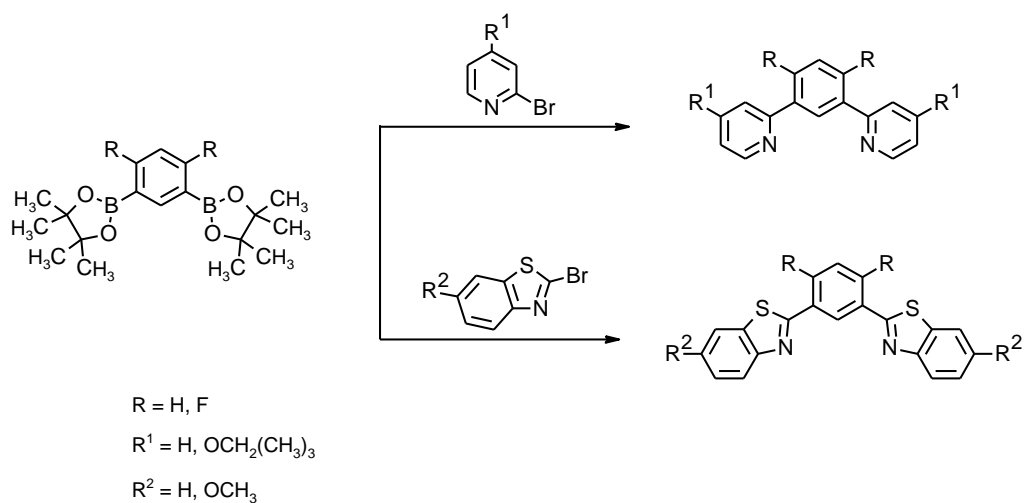
Schemat 27. Synteza 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-yl)benzenu i 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-yl)benzenu.

Docelową reakcją syntezy prekursora liganda NCN cyklometalującego, było sprzężanie otrzymanej pochodnej pinakolu kwasu boronowego benzenu z bromopochodną pirydyny czy też benzotiazolu. Bromopochodne 2-benzotiazolu oraz 2-pirydyny wykorzystywane w syntezie ligandów, były substratami handlowymi, z wyjątkiem 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny, która została otrzymana z 2-bromo-4-nitropyrydyny. Reakcja otrzymywania 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny została przeprowadzona poprzez modyfikację metody literaturowej dla związku strukturalnie podobnego (Schemat 28) [107]. Reakcję przeprowadzono w suchym DMF, przy ciągłym przepływie gazu obojętnego. Wpierw, zdeprotonowano alkohol neopentylowy za pomocą NaH (60% dyspersja w oleju mineralnym) poprzez mieszanie substratów, przez 2 godziny w temperaturze 35 °C. Następnie, rozpuszczoną w DMF 2-bromo-4-nitropyrydynę powoli wkraplano poprzez septum gumowe do mieszaniny reakcyjnej i ogrzewano przez 4 godziny w temperaturze 50 °C, a następnie mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Po oczyszczeniu przy pomocy chromatografii kolumnowej otrzymano produkt z 77% wydajnością, jako jasno-żółte ciało stałe.



Schemat 28. Reakcja otrzymywania 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny.

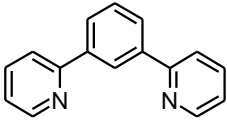
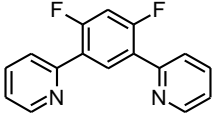
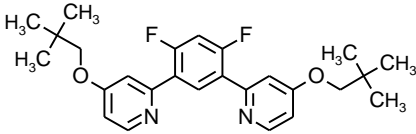
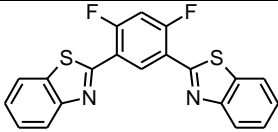
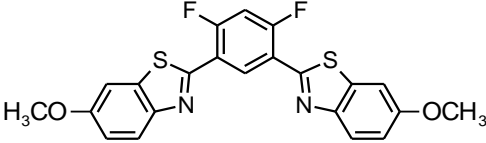
Większość 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenów otrzymywanych jest (przez innych autorów) na drodze reakcji Stillego, jednak zastosowanie sprzęgania Suzukiego-Miyaura pozwoliło skrócić czas reakcji i użyć nietoksycznych reagentów jakimi były pochodne kwasu boronowego, które dodatkowo charakteryzują się dużą trwałością. Przetestowano różne warunki prowadzenia reakcji (rodzaj zasady, temperaturę, zastosowane rozpuszczalniki, czas prowadzenia) opierając się o dane literaturowe dla związków strukturalnie podobnych [39, 108, 109]. Na Schemacie 29 przedstawiono ogólny zapis reakcji sprzęgania pochodnej pinakolowej i bromopochodnej, prowadzącej do otrzymania prekursora liganda NCN cyklometalującego.



Schemat 29. Synteza prekursorów ligandów NCN cyklometalujących.

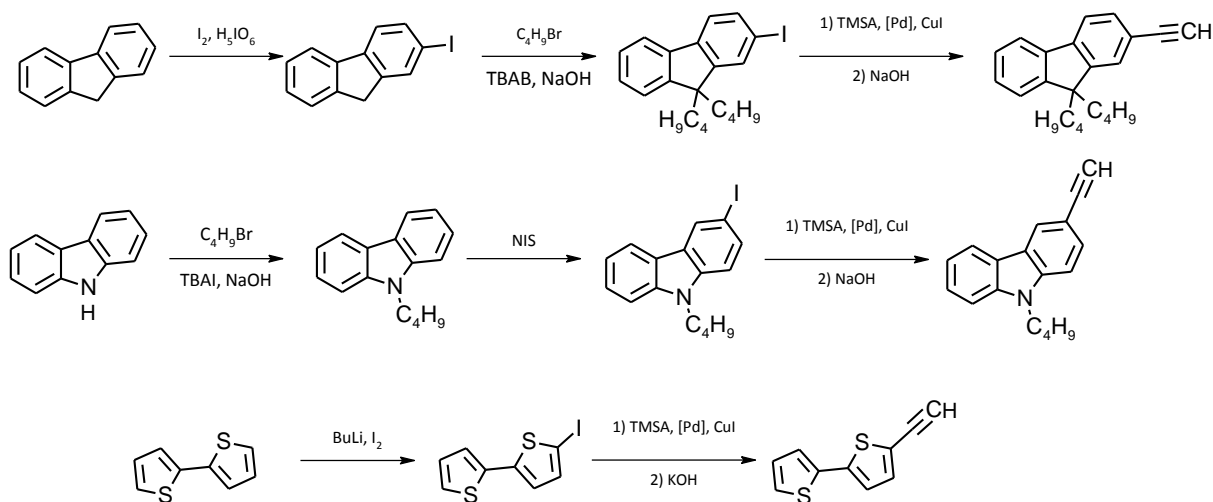
W Tabeli 7 zaprezentowano warunki oraz wyniki przeprowadzonych reakcji otrzymywania NCN cyklometalujących ligandów. We wszystkich przypadkach jako katalizator zastosowano $[Pd(PPh_3)_4]$, a rolę zasady pełnił K_2CO_3 lub K_3PO_4 . Najwyższe wydajności reakcji uzyskiwano w mieszaninie rozpuszczalników toluen/etanol/woda w stosunku objętościowym 3:2:1, ogrzewając substraty w temperaturze 110 °C przez dobę. Wydłużanie czasu reakcji nie powodowało znacznego wzrostu wydajności, a nawet w niektórych przypadkach zaobserwowano jej spadek.

Tabela 7. Warunki i wydajności przeprowadzony reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaury, ligandów NCN cyklometalujących.

Ligand	Czas	Temp. [°C]	Katalizator/Zasada	Rozpuszczalnik	Wydajność [%]
	40 h	90	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₃ PO ₄	Toluen/EtoH/H ₂ O	49
	24 h	105	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₃ PO ₄	DME/H ₂ O	58
	42 h	90	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	Toluen/EtoH/H ₂ O	49
	64 h	90	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	Toluen/EtoH/H ₂ O	60
	48 h	90	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	Toluen/EtoH/H ₂ O	61
	24 h	110	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	Toluen/EtoH/H ₂ O	68
	40 h	90	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	DME/H ₂ O	36
	20 h	90	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	Toluen/EtoH/H ₂ O	60
	24 h	110	[Pd(PPh ₃) ₄]/K ₂ CO ₃	Toluen/EtoH/H ₂ O	37

2.2.2 Synteza prekursorów ligandów etynylowych

W niniejszej pracy otrzymano szereg pochodnych aryloetynylowych, które wykorzystano jako prekursory ligandów acetylidenowych do syntezy NCN cyklometalowanych kompleksów platyny(II) jak i irydu(III). Otrzymano 5-etynilo-2,2'-bitiofen (**bt**), 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren (**fl**) oraz N-butylo-3-etynylokarbazol (**kb**). Wymienione uprzednio prekursory ligandów aryloetynylowych zostały zsyntezowane z dostępnych komercyjnie reagentów, w kilkuetapowych syntezach (Schemat 30). Synteza 5-etynilo-2,2'-bitiofenu została opracowana przez pracowników Zakładu Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Uniwersytetu Śląskiego [102, 110]. 5-Etynilo-2,2'-bitiofen otrzymano w trójetapowej syntezie. Pierwszym etapem było jodowanie 2,2-bitiofenu przy pomocy n-butyrolitu (1,6 M n-BuLi w heksanie). Po oczyszczeniu otrzymanej jodopochodnej za pomocą chromatografii kolumnowej, czysty 5-jodo-2,2'-bitiofen poddano reakcji sprzęgania Sonogashiry z acetylenotrimetylosilanem (TMSA), w obecności katalizatora palladowego ($[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$). Ostatnim etapem syntezy było odbezpieczenie terminalnej grupy trimetylosililowej za pomocą KOH. Sumaryczna wydajność trójetapowej syntezy wyniosła 67%.



Schemat 30. Otrzymywanie prekursorów ligandów etynylowych tj., 9,9-dibutylo-2-etynylofluorenu, N-butylo-3-etynylokarbazolu oraz 5-etynilo-2,2'-bitiofenu.

Pochodne etynylowe karbazolu i fluorenu otrzymano poprzez modyfikację metod literaturowych [111 - 115]. Pierwszym etapem otrzymywania 9,9-dibutylo-2-etynylfluorenu było jodowanie 9H-fluorenu za pomocą I_2/H_5IO_6 , następnie 2-jodofluoren alkiłowano przy użyciu bromku *n*-butylu w obecności bromku tetra-butyloamoniowego. Otrzymany 9,9-dibutylo-2-jodofluoren sprzęgano z TMSA, w obecności katalizatora $[Pd(PPh_3)_4]$ i jodku miedzi(I), otrzymując 9,9-dibutylofluoren-2-ylo-etynylotrimetylosilan, który następnie odbezpieczany był za pomocą wodorotlenku sodu. Po każdym etapie syntezy produkt był oczyszczany za pomocą chromatografii kolumnowej. N-butylo-3-etynylkarbazol otrzymano w bardzo podobny sposób jak pochodną etynylfluorenu, z tym wyjątkiem, że pierwszym etapem było alkiłowanie (również za pomocą C_4H_9Br w obecności tym razem jodku tetra-butyloamoniowego). Otrzymany N-butylokarbazol jodowano za pomocą N-jodosykcynimidu (NIS), a uzyskany na tej drodze N-butylo-3-jodokarbazol sprzęgano z TMSA i odbezpieczano w takich samych warunkach jak dla pochodnej fluorenowej, otrzymując N-butylo-3-etynylkarbazol, w czteroetapowej syntezie. Symaryczne wydajności czteroetapowych syntez wyniosły dla 58% N-butylo-3-etynylkarbazolu, a dla 9,9-dibutylo-2-etynylfluorenu 30%. Tak otrzymane pochodne etynylowe były wykorzystywane jako prekursorzy ligandów do syntez finalnych kompleksów irydu(III) opisane w rozdziale 2.3 oraz kompleksów platyny(II), które zostaną omówione w rozdziale 2.4.

Podsumowanie rozdziału

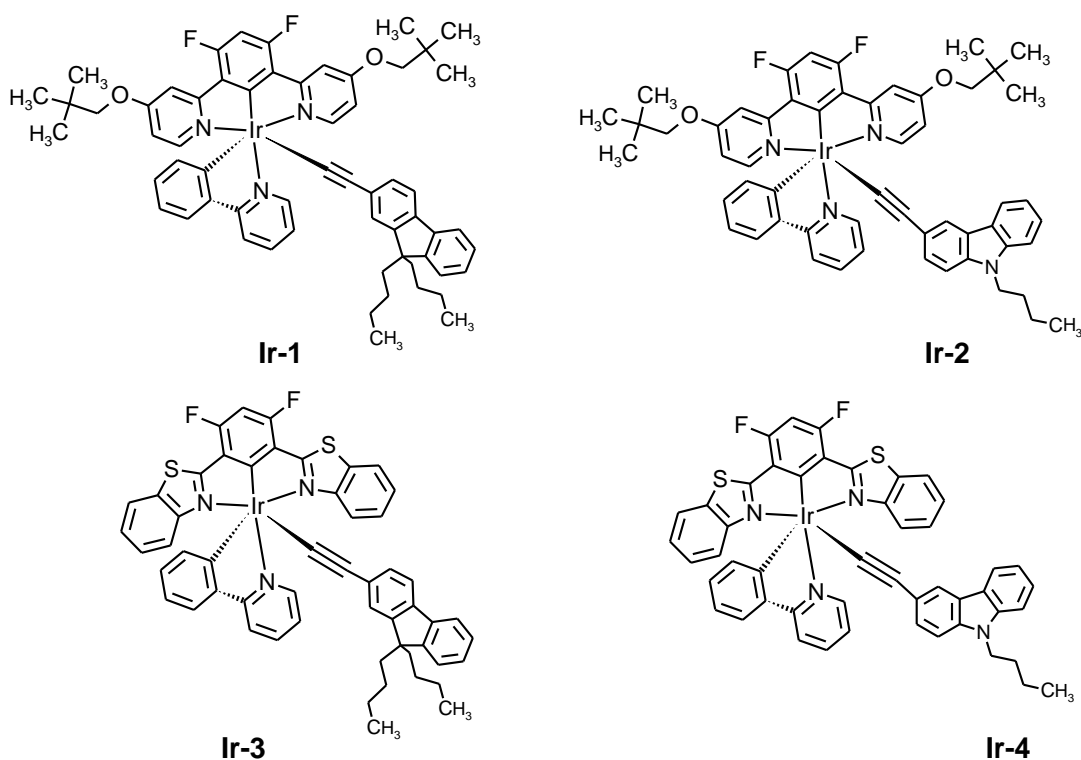
W niniejszej dysertacji otrzymano szereg prekursorów ligandów NCN cyklometalujących, które były pochodnymi 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu oraz 1,3-bis(benzotiazol-2-ylo)benzenu. Związki otrzymano na drodze reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura, przy czym w pierwszym etapie otrzymano pochodne 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu z bardzo wysokimi wydajnościami (80 - 90%). Pochodne te, sprzęgano następnie z bromopochodnymi pirydyny i benzotiazolu - związki docelowe otrzymano z wydajnościami od 60 do 70%. Śmiało można stwierdzić, że wybór metody syntezy był trafny, ze względu na bardzo dużą trwałość i niską toksyczność otrzymanych pochodnych estrów kwasu boronowego w porównaniu z konkurencyjną metodą sprzęgania Stille'go. Prekursorzy ligandów etynylowych otrzymano w kilku etapowych syntezach - po otrzymaniu jodopochodnych bitiofenu, fluorenu czy karbazolu poddawano je następnie reakcji sprzęgania Sonogashiry z TMSA. Otrzymane pochodne sillanowe odbezpieczano, uzyskując etynylowe prekursorzy ligandów. Sumaryczne wydajności

kilkuetapowych syntez wyniosły od 30 do 67%. Wybór ligandów nie był przypadkowy, ligandy z pirydynowymi pierścieniami są najczęściej wykorzystywane do otrzymywania cyklometalujących ligandów zarówno w kompleksach platyny(II) jak i irydu(III). Dla kontrastu jako ligandy cyklometalujące otrzymano pochodne z benzotiazolowymi pierścieniami, w celu przetestowania możliwości koordynacyjnych takich związków. Do ligandów wprowadzono grupy fluorkowe, co ma za zadanie wpływać na energię orbitali HOMO i LUMO otrzymanych kompleksów irydu(III) oraz platyny(II). Otrzymany ligand (**pir-OAlk-fen-F2**) z grupami alkoksyłowymi ma za zadanie sprawdzić, jak będzie się zmieniała emisja i absorpcja światła kompleksów w obecności grup silnie elektronodonorowych, a rozgałęziony łańcuch neopentylowy spowodować, że otrzymane związki będą dobrze rozpuszczały się w rozpuszczalnikach organicznych. Ligandy aryloetynylowe zostały wybrane ze względu na dobrą stabilność termiczną, fotochemiczną oraz zdolność przenoszenia ładunków [1]. Pochodne bitiofenu, karbazolu i fluorenu są blokami budulcowymi wykorzystywanymi do otrzymywania związków będących materiałami aktywnymi w organicznej elektronice. Pochodne bitiofenu, fluorenu i karbazolu mają zastosowanie w szeroko pojętej fotowoltanicy [54, 117 - 119], czy też jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [15, 16, 18, 19, 118, 144]. Wprowadzenie do liganda etynyłowego łańcuchów butylowych ma za zadanie zwiększać rozpuszczalność finalnych kompleksów w rozpuszczalnikach organicznych. Z badań wstępnych wiadomo było, że grupy metylowe nie zwiększały rozpuszczalności, natomiast łańcuchy oktylowe znacznie utrudniały oczyszczanie otrzymanych związków kompleksowych.

2.3 Etynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III)

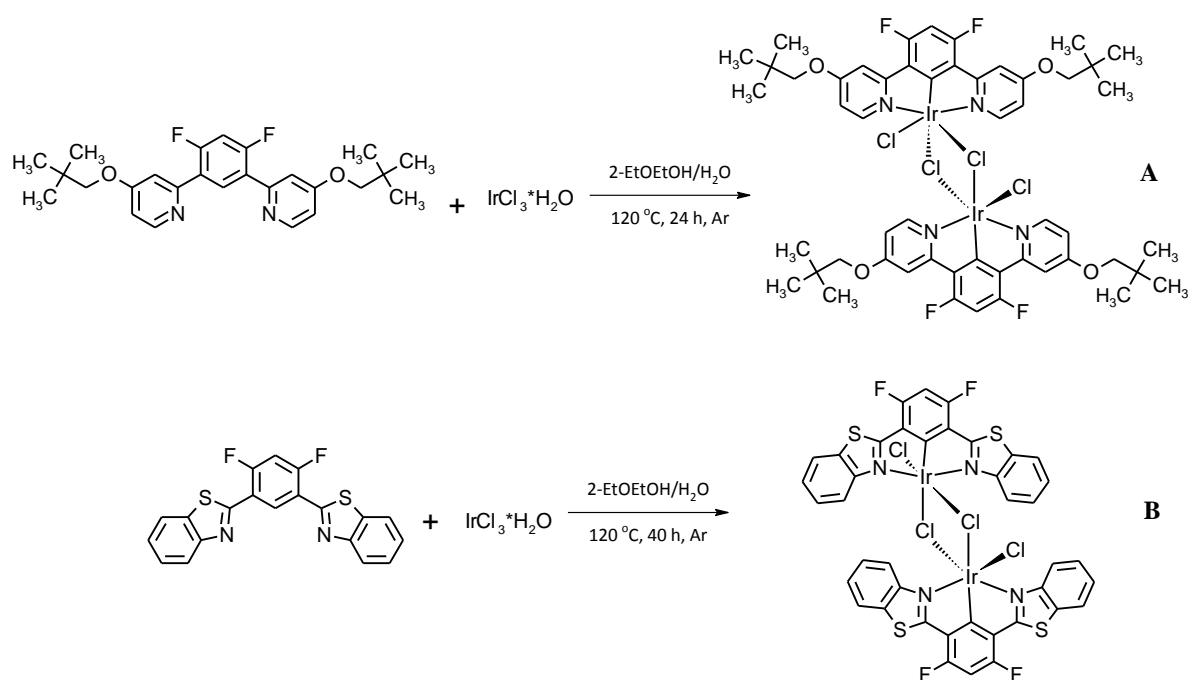
2.3.1 Otrzymywanie i charakterystyka etynyłowych kompleksów irydu(III)

W niniejszej dysertacji otrzymano cztery etynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III), przedstawione na Rysunku 13. Kompleksy w swojej strukturze posiadają trzy różne ligandy - NCN cyklometalujący, NC cyklometalujący i aryloetynyłowy. Jako ligandy NCN cyklometalujące wykorzystano 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-OAlk-fen-F2**) oraz 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenyl (**bz-fen-F2**). Ligandem NC cyklometalującym była 2-fenylpirydyna (**ppy**), a ligandami etynyłowymi (9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynyl (**fl**) i (N-butylokarbazol-3-ylo)etynyl (**kb**).



Rysunek 13. Struktury chemiczne otrzymanych, aryloetynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III).

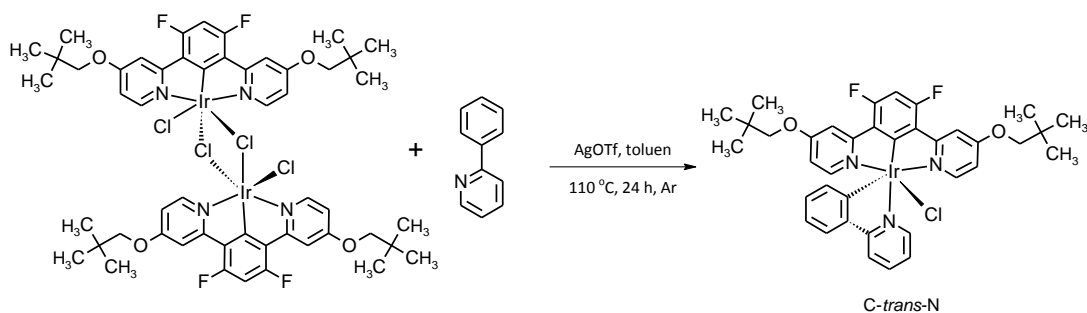
Synteze etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III) rozpoczęto od otrzymania dimerycznego kompleksu irydu(III) z mostkami chlorkowymi (Schemat 31). Reakcja polegała na ogrzewaniu prekursora liganda NCN cyklometalującego z $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w mieszaninie rozpuszczalników 2-EtOEtOH/ H_2O o stosunku objętościowym 3:1, przez 24 godziny. Dimeryczny kompleks $[\text{Ir}(\text{pir-OAlk-fen-F2})(\text{Cl})_2]_2$ po reakcji przemyto H_2O , EtOH i Et_2O . Otrzymano jasnozielone ciało stałe z 60% wydajnością. Strukturę chemiczną kompleksu potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR, rozpuszczalność nie pozwoliła na otrzymanie dobrego widma ^{13}C NMR. Kompleks ten używano do kolejnych syntez bez dodatkowego oczyszczania. W analogicznej reakcji otrzymano dimer z **bz-fen-F2**, a mianowicie kompleks $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(\text{Cl})_2]_2$, jednakże konieczne było wydłużenie czasu reakcji do 40 godzin, ze względu na to, że w krótszym czasie w mieszaninie poreakcyjnej pozostawał nieprzereagowany prekursor liganda. Związek $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(\text{Cl})_2]_2$ otrzymano z wydajnością 55%, jako brązowe ciało stałe, którego strukturę potwierdzono za pomocą analizy ^1H NMR. Kompleks rozpuszczał się tylko w niewielkim stopniu w DMSO. W kolejnym etapie produkt stosowano bez dokładniejszego oczyszczania.



Schemat 31. Otrzymywanie dimerycznych kompleksów irydu(III) A) $[\text{Ir}(\text{pir-OAlk-fen-F2})(-\mu\text{-Cl})_2]_2$, B) $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(-\mu\text{-Cl})_2]_2$.

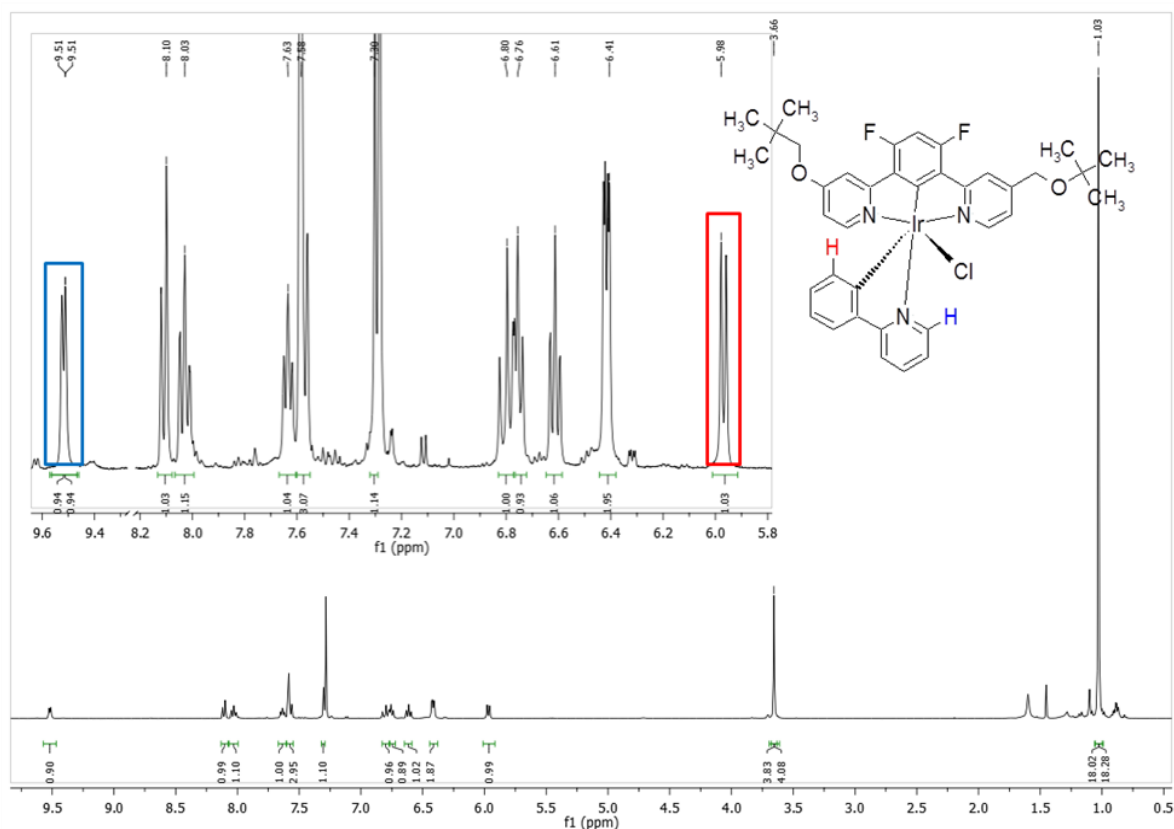
Z powyższych, dimerycznych kompleksów irydu(III) w reakcji z 2-fenylpirydyną (ppy), w obecności AgOTf, otrzymano heterolpetyczne kompleksy irydu(III) - $[\text{Ir}(\text{pir-OAlk-fen-F2})(\text{ppy})\text{Cl}]$ oraz $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(\text{ppy})\text{Cl}]$ (Schemat 32 i 33). Jak wskazują doniesienia literaturowe (rozdział 1.1.2), prowadzenie syntezy omawianych kompleksów klasyczną metodą powoduje powstanie dwóch izomerów (Schemat 10). Z literatury wynika, że kompleks, w którym atom węgla centralnego pierścienia liganda NCN cyklometalującego i atom azotu w ligandzie NC cyklometalującym są w pozycji *trans*, jest termodynamicznie uprzywilejowany [111, 113, 127].

W przypadku reakcji otrzymywania $[\text{Ir}(\text{pir-OAlk-fen-F2})(\text{ppy})\text{Cl}]$ w wyniku ogrzewania substratów w toluenie, w temperaturze 110°C , otrzymano tylko jeden izomer geometryczny, z wydajnością 41%. Kompleks oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując SiO_2 jako fazę stacjonarną, a jako fazę ruchomą zastosowano CH_2Cl_2 , a następnie mieszaninę rozpuszczalników $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ o stosunku objętościowym 49:1. Strukturę kompleksu potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz spektrometrii mas (HRMS).



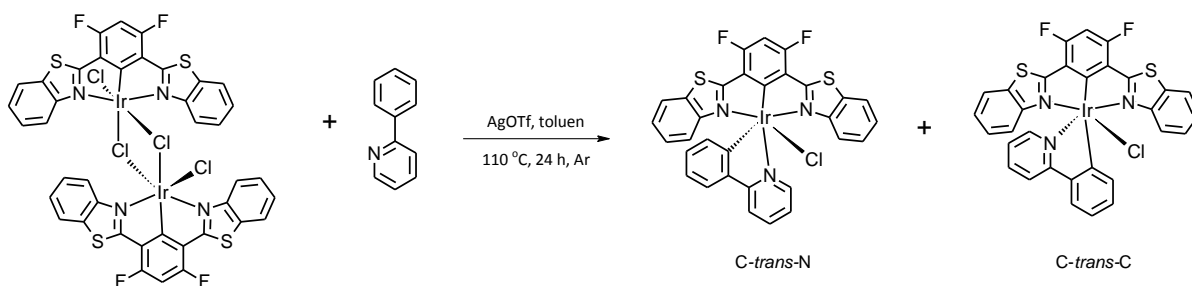
Schemat 32. Otrzymywanie cyklometalowanego kompleksu irydu(III) - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]**.

Na Rysunku 14 przedstawiono widmo ^1H NMR kompleksu **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]**. Kolorem czerwonym zaznaczono sygnał protonu liganda CN cyklometalującego. Proton ten, będący w sąsiedztwie wiązania Ir-C, przez które jest silnie przesłaniany, w wyniku czego przesunięcie chemiczne jego sygnału wynosi $\delta = 5.9$ ppm (przesunięcie chemiczne omawianego protonu w 2-fenylopirydynie wynosi 7,43 ppm). Jednakże na zmianę przesunięcia chemicznego protonu wpływa także jego przestrzenne położenie, znajduje się on bezpośrednio pod centralnym pierścieniem liganda NCN cyklometalującego, którego diamagnetyczne pole powoduje dodatkowy efekt przesłaniający. Natomiast proton sąsiadujący z wiązaniem Ir-N pierścienia liganda CN cyklometalującego jest silnie odsłaniany (na Rysunku 14 sygnał zaznaczony na niebiesko). Jego sygnał pojawia się przy przesunięciu chemicznym równym $\delta = 9.51$ ppm. Sygnał przesuwa się zatem o +0.85 ppm w kierunku mniejszego natężenia zewnętrznego pola magnetycznego w porównaniu z sygnałem w wolnym ligandzie ($\delta = 8.66$ ppm). Przesunięcie związane jest nie tylko z obecnością gęstości elektronowej sąsiadującego wiązania Ir-N ale także z sąsiadującym przestrzennie atomem chloru.



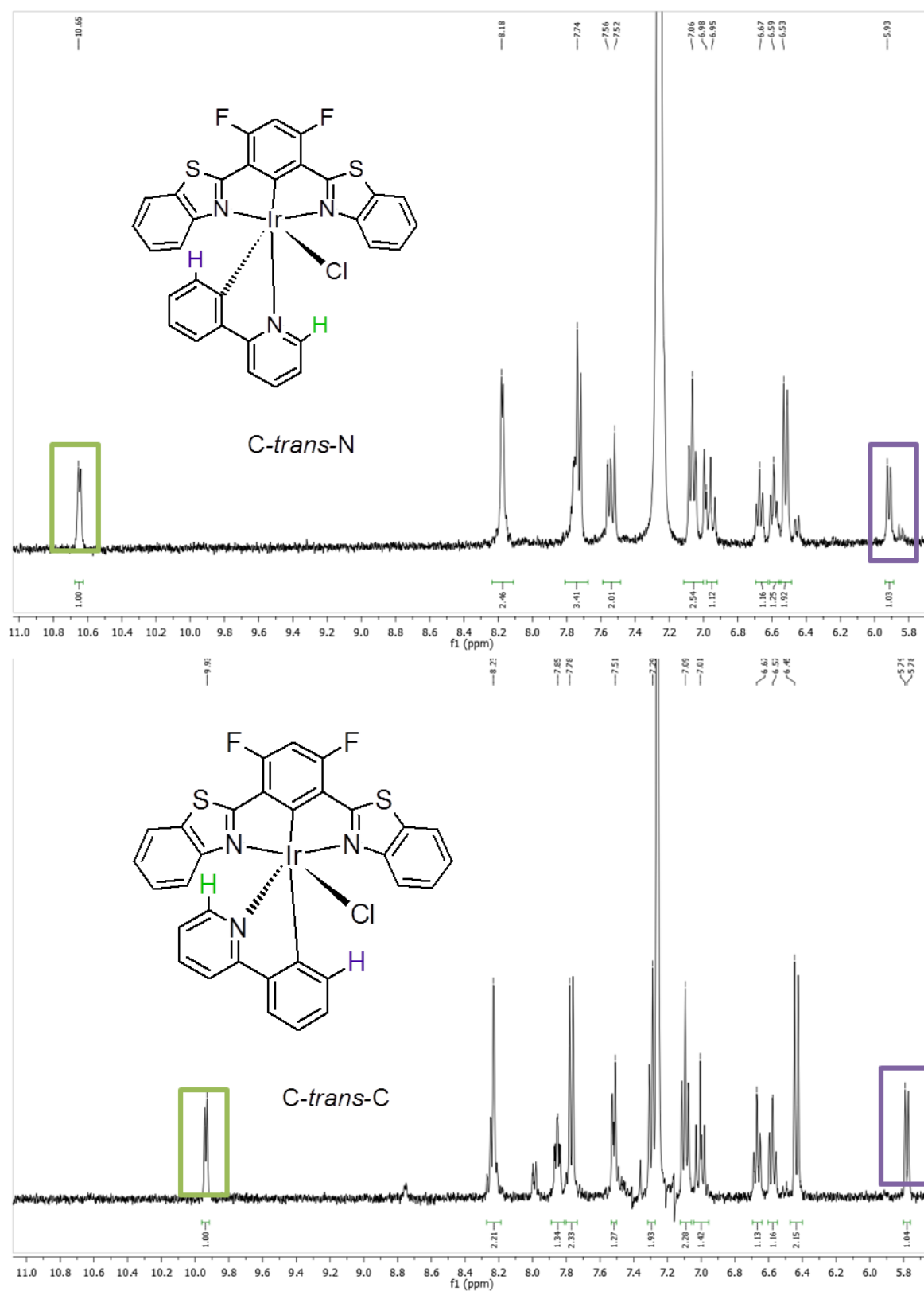
Rysunek 14. Widmo ^1H NMR kompleksu $[\text{Ir}(\text{pir-OAlk-fen-F2})(\text{ppy})\text{Cl}]$.

W reakcji otrzymywania kompleksu $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(\text{ppy})\text{Cl}]$, polegającej na ogrzewaniu dimerycznego prekursora irydowego z ppy, w obecności AgOTf w toluenie, przez 24 godziny, w temperaturze $110\text{ }^\circ\text{C}$, otrzymano mieszaninę izomerów (Schemat 33). Rozdział izomerów był możliwy poprzez zastosowanie chromatografii kolumnowej (SiO_2), stosując mieszaninę rozpuszczalników $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ o stosunku objętościowym 49:1. Otrzymano pomarańczowe ciało stałe, a sumaryczna wydajność reakcji wyniosła 34%. Izomery powstały w stosunku molowym 70/30 - odpowiednio *C-trans-N/C-trans-C*, ich analizy dokonano za pomocą spektroskopii ^1H NMR, powołując się na dane literaturowe dotyczące strukturalnie podobnych związków [7].



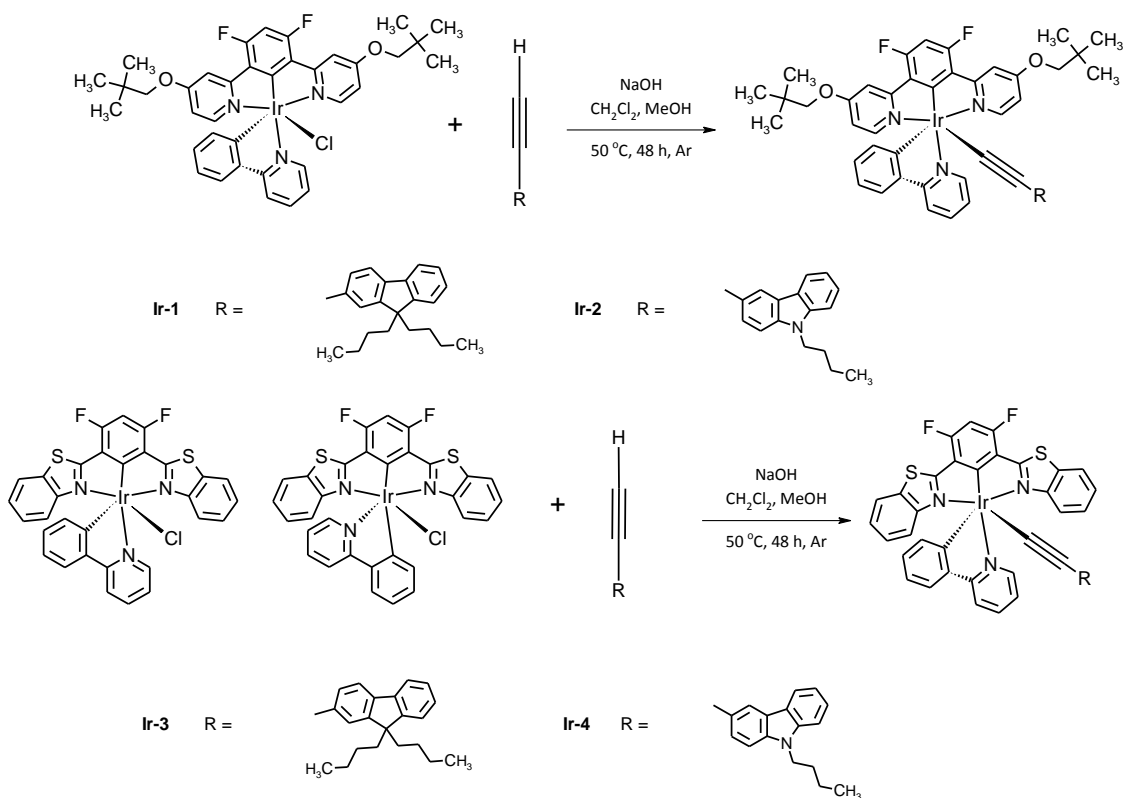
Schemat 33. Otrzymywanie NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III) - **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**.

Na Rysunku 15 przedstawiono widma ^1H NMR izomerów *C-trans-N* i *C-trans-C* **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**. Prawie wszystkie sygnały protonów w obu izomerach pojawiają się przy takich samych przesunięciach chemicznych, z wyjątkiem dwóch sygnałów liganda NC cyklometalującego - protonów sąsiadujących z wiązaniami Ir-N oraz Ir-C. Na Rysunku 15 kolorem zielonym zaznaczono sygnały protonu sąsiadującego z wiązaniem Ir-N. Jak wspomniano powyżej (dla kompleksu **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]**), sygnał ten jest mocno odsłaniany. Dla izomeru *C-trans-N* sygnał sąsiadujący z wiązaniem Ir-N pierścienia liganda NC cyklometalującego pojawia się przy $\delta = 10.64$ ppm, a w izomerze *C-trans-C* przy $\delta = 9.96$ ppm. Taka różnica wynika z geometrycznego ułożenia liganda, a dokładniej mówiąc pierścienia pirydynowego. Mianowicie, w izomerze *C-trans-N* pierścień pirydynowy leży w tej samej płaszczyźnie co ligand główny - NCN cyklometalujący, natomiast w izomerze *C-trans-C* pierścień pirydynowy liganda NC cyklometalującego usytuowany jest bezpośrednio pod centralnym pierścieniem liganda głównego - NCN cyklometalującego. Zatem w izomerze *C-trans-C* omawiany proton pirydynowy znajduje się w diamagnetycznym polu liganda NCN cyklometalującego, co powoduje dodatkowy efekt przesłaniający, czyli sygnał przesuwany się w kierunku niższych przesunięć chemicznych. Natomiast sygnały protonu sąsiadującego z wiązaniem Ir-C liganda NC cyklometalującego zaznaczono na Rysunku 15 kolorem fioletowym. Przesunięcia te są silnie przesłaniane przez wiązanie Ir-C, stąd pojawiają się - dla izomeru *C-trans-N* przy $\delta = 5.92$ ppm, a dla izomeru *C-trans-C* przy $\delta = 5.79$. Jednakże różnica pomiędzy tymi przesunięciami nie jest tak duża jak dla protonów przy Ir-N. Wynika to z obecności w sąsiedztwie liganda chlorkowego, który w izomerze *C-trans-C* znajduje się w pobliżu atomu wodoru sąsiadującego z wiązaniem Ir-C.



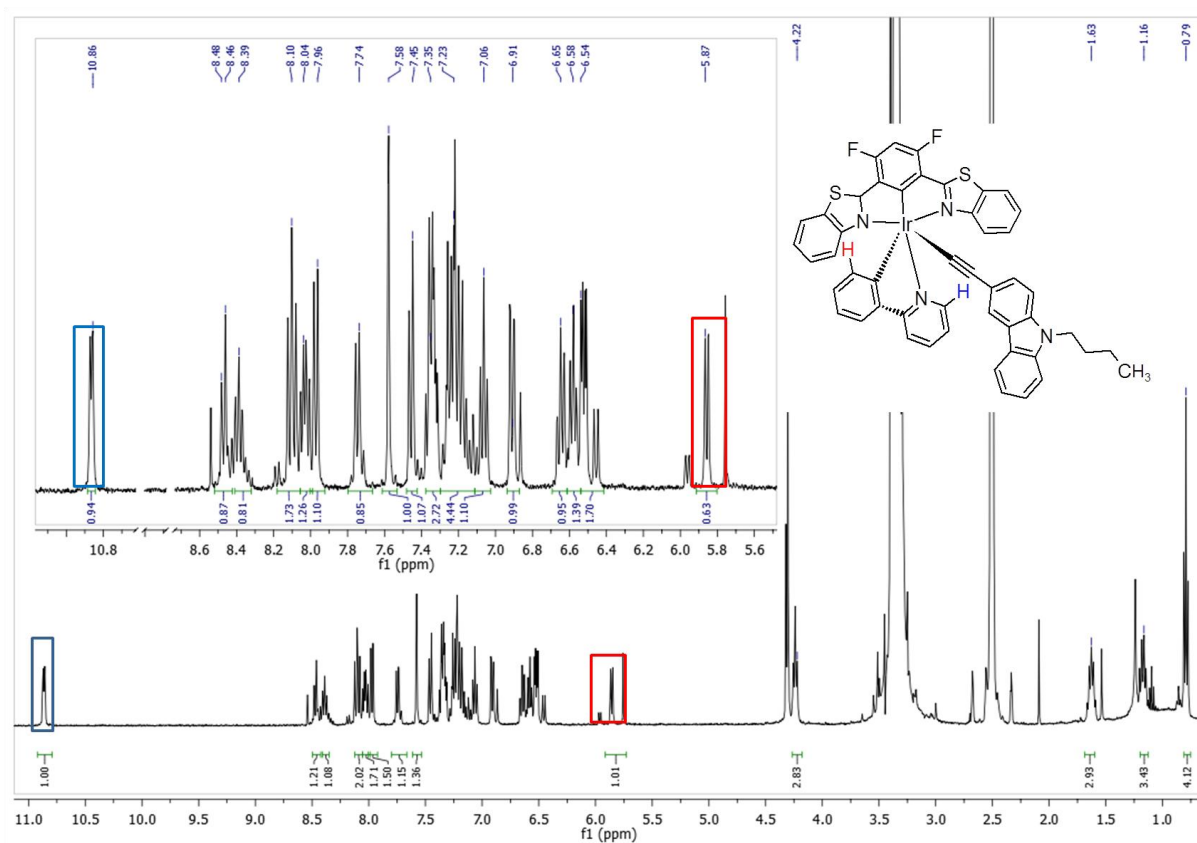
Rysunek 15. Widma ^1H NMR izomerów geometrycznych $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(\text{ppy})\text{Cl}]$, wykonane w roztworze CDCl_3 .

Z opisanych powyżej chlorkowych kompleksów - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** i **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]** otrzymano cztery etynylowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) **Ir-1** - [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo-C²,N](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)iryd(III) - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(flu)]**, **Ir-2** - [(N-butylokarbazol-3-ylo)etynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo-C²,N](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)iryd(III) - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(karb)]**, **Ir-3** - [9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo-C²,N](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo-C,N,N)iryd(III) - **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)(flu)]**, **Ir-4** - (N-butylo-2-karbazyloetynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo-C²,N](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo-C,N,N)iryd(III) - **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)(karb)]** (Schemat 34). Wszystkie związki otrzymano stosując taką samą procedurę. Reakcja polegała na wstrzyknięciu przez septum, rozpuszczonego w CH₂Cl₂, prekursora liganda etynylowego do roztworu NaOH w MeOH i ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 30 °C w atmosferze argonu. Następnie - również przez septum - wprowadzono rozpuszczony w CH₂Cl₂ chlorkowy kompleks irydu(III) i całość ogrzewano w temperaturze 50 °C, przez 48 godzin. Po reakcji produkty oczyszczano poprzez krystalizację. Kompleksy otrzymano z dobrymi wydajnościami od 55% do 73%. Kompleksy pirydynowe **Ir-1** i **Ir-2** są żółtozielonymi ciałami stałymi, a kompleksy benzotiazolowe **Ir-3** i **Ir-4** mają barwę żółtopomarańczową. Otrzymane związki scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ¹H NMR, ¹³C NMR oraz potwierdzono ich masy molowe za pomocą wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS).



Schemat 34. Otrzymywanie etynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III) - **Ir-1** - **Ir-4**.

Etynyłowe kompleksy irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4** powstają wyłącznie w postaci jednego izomeru *C-trans-N*, o czym świadczy bardzo duże przesunięcie się sygnału atomu wodoru sąsiadującego z wiązaniem Ir-N liganda NC cyklometalującego (porównano przesunięcia chemiczne protonów na widmach ^1H NMR z danymi literaturowymi [7, 13, 39]). W przypadku kompleksów benzotiazolowych (**Ir-3**, **Ir-4**), gdy substratami była mieszanina izomerów dochodzi do izomeryzacji i powstaje wyłącznie jeden produkt - izomer *C-trans-N*. Na Rysunku 16 przedstawiono widmo ^1H NMR kompleksu **Ir-4**. Proton sąsiadujący z wiązaniem Ir-N w ligandzie NC cyklometalującym występuje przy przesunięciu $\delta = 10.86$ ppm. Wartość tego przesunięcia chemicznego jest o +0.2 ppm większa niż przesunięcia chemicznego sygnału tego samego protonu w izomerze *C-trans-N* [**Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl**] (Rys. 15). Bliskie otoczenie liganda etynyłowego powoduje mocne odsłanianie tego protonu.



Rysunek 16. Widmo ^1H NMR **Ir-4** - $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})(\text{ppy})(\text{karb})]$.

Jak wspomniano w części literaturowej, dwa znane z literatury etynylowe kompleksy irydu(III) otrzymano w podobny sposób, jednakże dodatkowo oprócz zasady w reakcji użyto AgOTf [11] czy CuI [59]. Jak wynika z rezultatów opisanych powyżej badań, nie jest konieczne stosowanie dodatkowego czynnika aktywującego rozerwanie wiązania Ir-Cl w chlorkowym kompleksie irydu(III), aby doprowadzić do metatezy liganda chlorkowego.

2.3.2 Struktura elektronowa etynylowych kompleksów irydu(III)

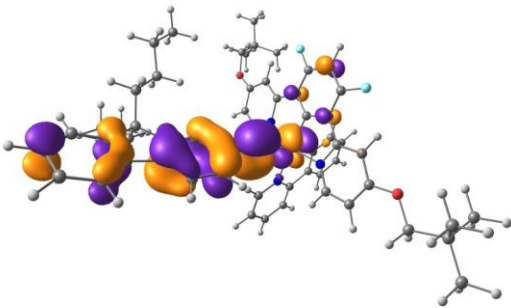
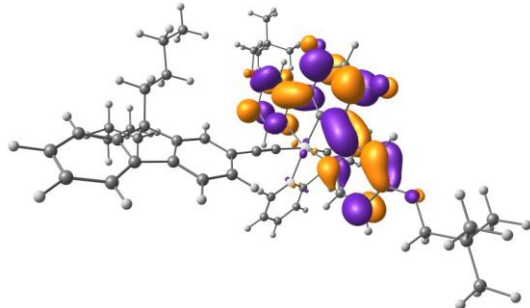
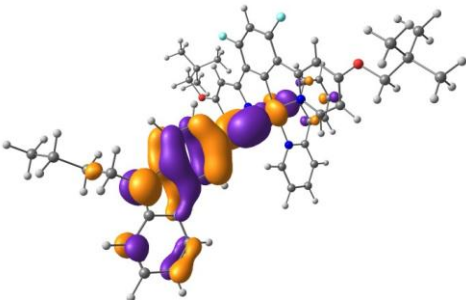
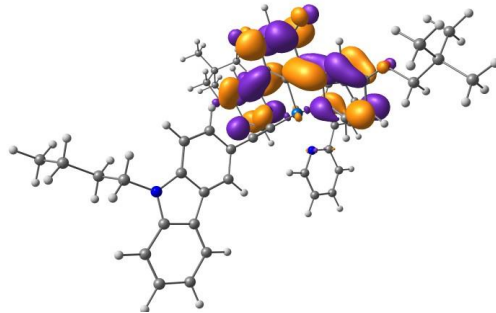
Dla etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III) przeprowadzono obliczenia kwantowochemiczne metodami DFT oraz TD-DFT. Szczegóły przeprowadzonych obliczeń zamieszczone są w części eksperymentalnej rozprawy w rozdziale 3.1.3.

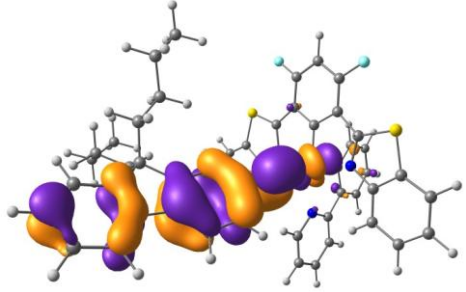
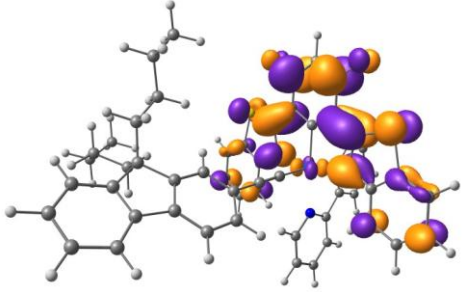
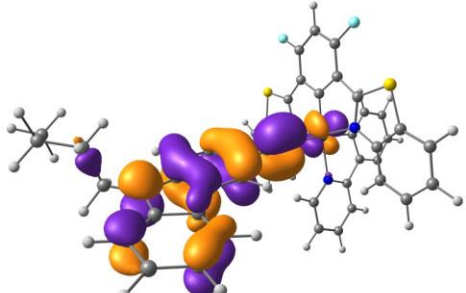
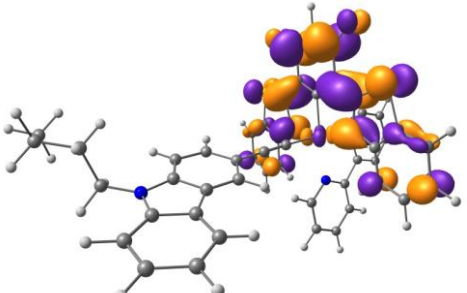
W Tabeli 8 zestawiono charakterystykę przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ oraz kontury orbitali HOMO i LUMO etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4**. Z obliczeń TD-DFT wynika, że dla kompleksów **Ir-1** - **Ir-4** pierwsze wzbudzenie elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ jest o energii w zakresie od 437 do 551 nm. Obliczona wartość energii $S_0 \rightarrow S_1$ dla kompleksu **Ir-1**

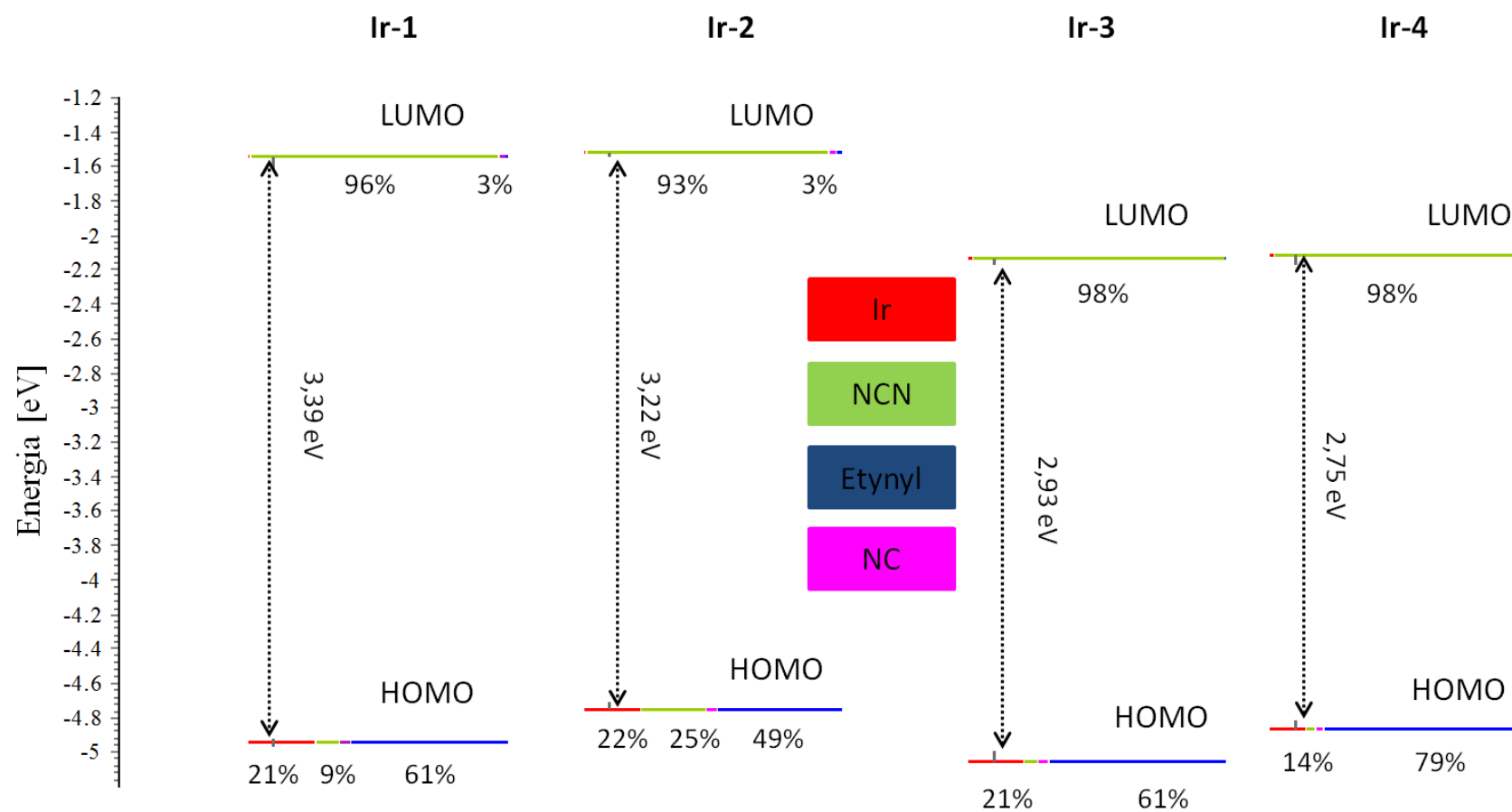
wynosi 2.836 eV, co odpowiada długości fali 437 nm. Zmiana liganda etynyłowego z etynyłofluorenowego na etynylokarbazolowy powoduje, że dla kompleksu **Ir-2** energia przejścia zmienia się o 22 nm w kierunku dłuższych fal. Natomiast zmiana liganda NCN cyklometalującego z pirydynowego na benzotiazolowy powoduje obniżenie się energii wzbudzeń $S_0 \rightarrow S_1$. Dla kompleksu **Ir-3** obliczona energia przejścia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ odpowiada fali o długości 517 nm, a dla kompleksu **Ir-4** 551 nm. Jednakże, wszystkie wymienione powyżej wzbudzenia elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ charakteryzują się bardzo niską mocą oscylatora. Należy się więc spodziewać, że przejścia elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ najprawdopodobniej nie będą widoczne w eksperymentalnych widmach absorpcyjnych. Nie mniej najniższy singletowy stan wzbudzony S_1 może odgrywać istotną rolę w procesach fotochemicznych badanych kompleksów.

Kontury orbitali HOMO i LUMO zamieszczono w Tabeli 8, natomiast udział procentowy orbitali poszczególnych fragmentów cząsteczki w orbitalach HOMO i LUMO został przedstawiony na Rysunku 17. Orbitale HOMO o charakterze π/d w etynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksach irydu(III) lokalizują się głównie (49% - 79%) na ligandzie etynyłowym i atomie irydu (20%). Jedynie dla kompleksu **Ir-2** orbital HOMO lokalizuje się na ligandzie NCN cyklometalującym w 25%. Natomiast orbital π^* LUMO w etynyłowych kompleksach irydu(III) jest zlokalizowany wyłącznie na ligandzie NCN cyklometalującym. Na diagramie energetycznym orbitali granicznych badanych kompleksów **Ir-1** - **Ir-4** (Rysunek 17) podano także wartości przerwy energetycznej HOMO-LUMO. Większą przerwą energetyczną pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO cechują się kompleksy pirydynowe **Ir-1**, **Ir-2** w porównaniu do kompleksów benzotiazolowych **Ir-3**, **Ir-4**.

Tabela 8. Charakter przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ oraz kontury orbitali HOMO i LUMO etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Związek	Charakter przejścia $S_0 \rightarrow S_1$	Szczegóły przejścia $S_0 \rightarrow S_1$		Kontury orbitali	
		Długość fali [nm](eV)	Moc oscylatora - f	HOMO	LUMO
Ir-1 [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(flu)]	HOMO \rightarrow LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ LLCT/MLCT	437 (2.836)	0.052	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Ir}}$	 π^*_{NCN}
Ir-2 [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(karb)]	HOMO \rightarrow LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ LLCT/MLCT	459 (2.697)	0.01	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Ir}}$	 π^*_{NCN}

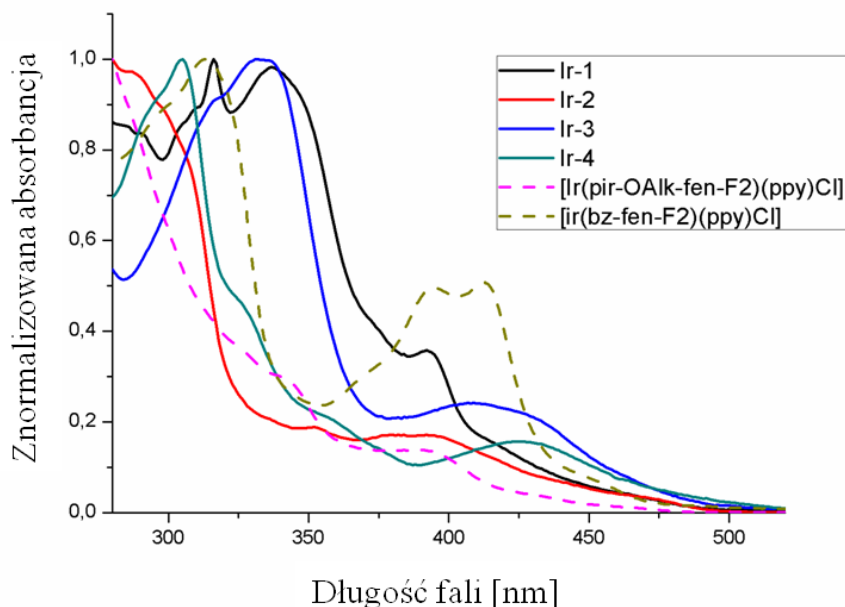
<p>Ir-3 [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(flu)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ LLCT/MLCT</p>	<p>517 (2.395)</p>	<p>0.025</p>	 <p>$\pi_{\text{etynyl}/d_{\text{Ir}}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>
<p>Ir-4 [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(karb)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ LLCT/MLCT</p>	<p>551 (2.247)</p>	<p>0.019</p>	 <p>$\pi_{\text{etynyl}/d_{\text{Ir}}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>



Rysunek 17. Diagram energetyczny orbitali HOMO i LUMO kompleksów **Ir-1** - **Ir-4** z uwzględnieniem sumarycznych udziałów procentowych orbitali atomowych, atomów poszczególnych fragmentów cząsteczki. Na rysunku podano wartość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalem HOMO i LUMO.

2.3.3 Właściwości absorpcyjne etynylowych kompleksów irydu(III)

Dla kompleksów **Ir-1** - **Ir-4** wyznaczono widma absorpcyjne i emisyjne. W Tabeli 9 zestawiono wartości maksimów absorpcji i emisji. Widma absorpcyjne pokazane na Rysunku 18 zostały wykonane w roztworze CH₂Cl₂ o stężeniu 10⁻⁶ mol/dm³.



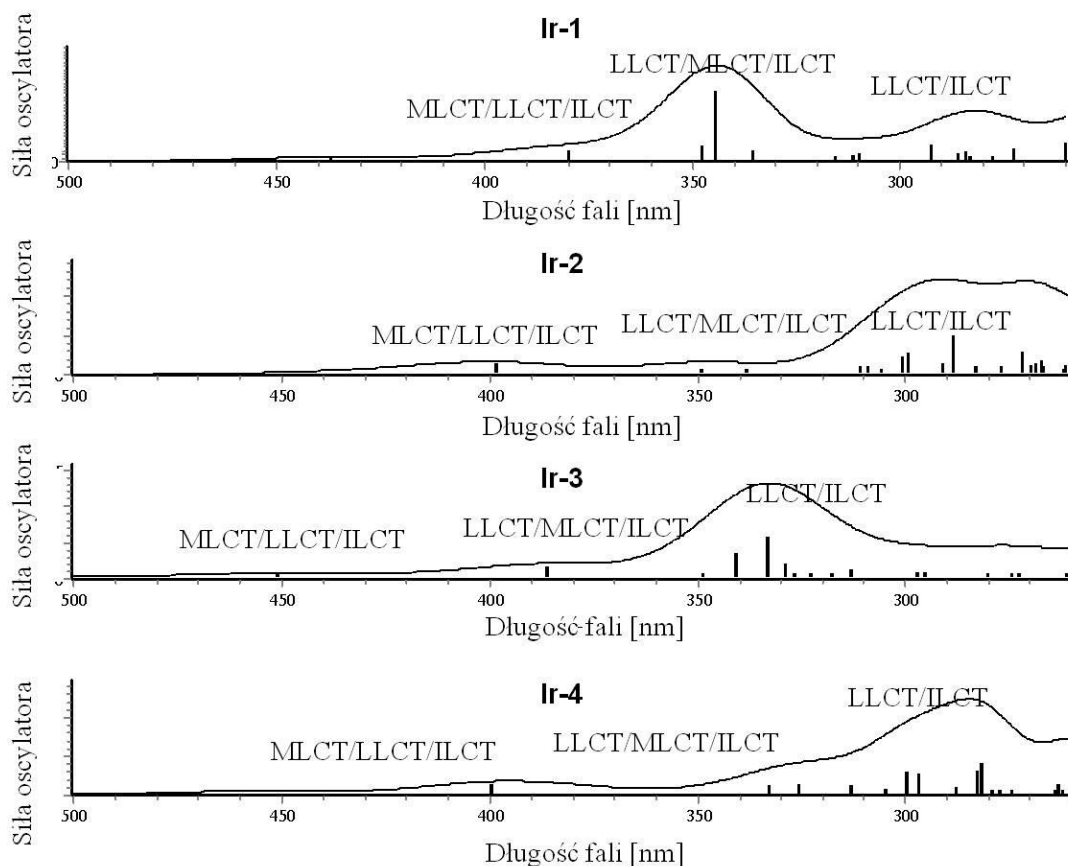
Rysunek 18. Widma absorpcyjne etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4**, wykonane w CH₂Cl₂ (10⁻⁶ mol/dm³).

Etynylowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4** absorbują światło w zakresie od 270 do 427 nm. Najintensywniejsze pasma pojawiają się poniżej 370 nm, a dokładniej dla kompleksów z motywem fluorenowym **Ir-1** oraz **Ir-3** są to pasma przy 330 nm, a dla kompleksów z podstawnikiem karbazolowym **Ir-2** i **Ir-4** przy 300 nm. Pasma w długofalowej części widma pojawiają się odpowiednio, dla kompleksów z ligandem pirydynowym przy 390 nm (**Ir-1**, **Ir-2**), a dla kompleksów z ligandem benzotiazolowym przy 427 nm (**Ir-3**, **Ir-4**). Zatem zmiana liganda etynylowego w kompleksach irydu o takim samym ligandzie NCN cyklometalującym, nie powoduje zmian w położeniu długofalowych maksimów absorpcji danych związków. Natomiast zmiana liganda NCN cyklometalującego z pirydynowego na benzotiazolowy powoduje przesunięcie najniższego energetycznie pasma w kierunku fal dłuższych.

Tabela 9. Właściwości fotofizyczne etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4** i ich chlorkowych prekursorów oraz ligandów.

Związek	Absorpcja λ_{\max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$])	Emisja λ_{\max} [nm]
Ir-1 [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(flu)]	277 (38102), 285 (37323), 302 (36118), 315 (43198), 336 (42998), 394 (15319)	406, 432
Ir-2 [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(karb)]	290 (48765), 300 (47421), 349 (9649), 392 (8814)	503
Ir-3 [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(flu)]	303 (36293), 314 (44276), 332 (49708), 405 (11742), 427 (10651)	556
Ir-4 [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(karb)]	291 (41469), 303 (47503), 328 (21078), 357 (9758), 427 (7193)	564
[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]	280 (34701), 326 (12566), 343 (10144), 393 (4774), 434 (1289)	486
[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]	313 (25069), 394 (12416), 413(12720), 451 (1861)	545
9,9-dibutylo-2-etynylofluoren	227 (14622), 276(2005), 285 (24012), 290 (26804), 304 (20278), 315 (28469), 329 (3789)	320, 336 (wzb. 292)
N-butylo-3-etynylokarbazol	241 (50050), 278 (63742), 292 (24959), 322 (2623), 337 (4228), 353 (4237)	360, 378 (wzb.291)
pir-OAlk-fen-F2	227 (28719), 251 (20052), 276 (19303)	<u>319</u> , 328 (wzb. 290 nm)
bz-fen-F2	230 (31306), 251 (20052), 298 (29130), 309 (28861), 322 (24227)	349, 365 (wzb.278)
Pomiary wykonano w roztworach CH ₂ Cl ₂ o stężeniu 10 ⁻⁶ mol/dm ³ . Podkreślone wartości odnoszą się do najintensywniejszego piku.		

Na podstawie wyników obliczeń wykonano symulację widm absorpcyjnych badanych etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4**. Symulowane widma, otrzymane na podstawie obliczeń kwantowochemicznych przedstawiono na Rysunku 19.



Rysunek 19. Symulacja widm UV-Vis kompleksów **Ir-1** - **Ir-4** wykonane na podstawie obliczeń TD-DFT.

Używając metody TD-DFT obliczono energię i wyznaczono charakter wertykalnych, singletowych przejść elektronowych. Obliczenia wykonano dla 100 stanów wzbudzonych, których energia odpowiada zakresowi długości fal dla eksperymentalnie wyznaczonych widm absorpcyjnych. W materiałach dodatkowych w Tabeli B zamieszczono obliczone wzbudzenia elektronowe o największych siłach oscylatora. Na podstawie wyników obliczeń można określić jakie wzbudzenia elektronowe są odpowiedzialne za powstawanie pasm absorpcyjnych.

Na eksperymentalnych widmach absorpcyjnych, najniższe energetycznie pasmo obserwuje się dla kompleksów pirydynowych **Ir-1** i **Ir-2** przy około 390 nm, a dla kompleksów benzotiazolowych **Ir-3** i **Ir-4** przy około 430 nm. Pasma te mają charakter mieszany MLCT/LLCT/ILCT, powstają w wyniku wzbudzenia elektronowego $d_{Ir}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$. Kolejne pasma absorpcyjne na widmie eksperymentalnym obserwowane w zakresie 330 - 350 nm, są wynikiem wzbudzenia elektronów pomiędzy ligandami, w których duży udział mają orbitale π liganda etynylowego. Zgodnie z wynikami obliczeń jest to przejście $\pi_{\text{etynyl}}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}/\pi^*_{\text{etynyl}}$, i może być określone jako wzbudzenie typu LLCT/MLCT/ILCT. Natomiast pasma absorpcyjne przy około 300 nm powstają w wyniku wzbudzenia elektronów z orbitali zdelokalizowanych na całej cząsteczce ($\pi_{\text{NCN}}/d_{Ir}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NC}}$) na orbital zlokalizowany na ligandzie NC cyklometalującym (**ppy**), stąd ich charakter określono jako LLCT/ILCT.

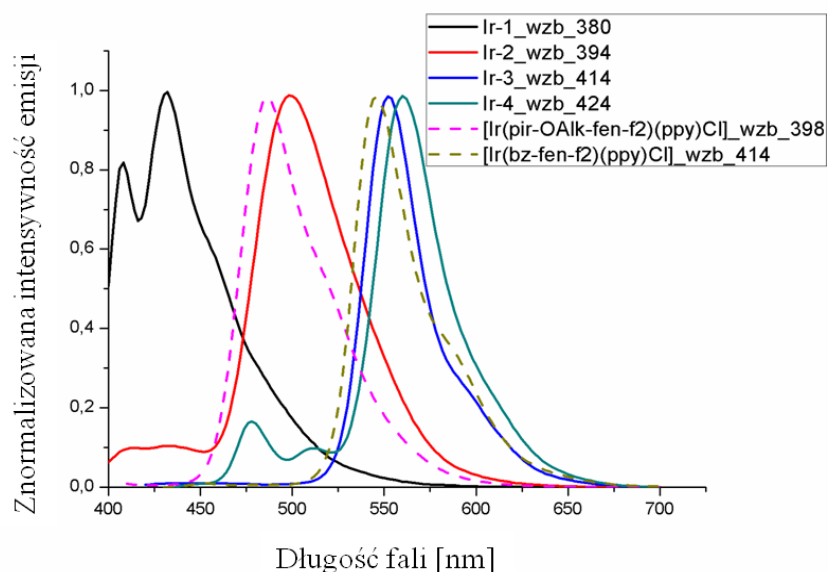
2.3.4 Właściwości luminescencyjne etynylowych kompleksów irydu(III)

Dla aryloetynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4** zostały wyznaczone właściwości luminescencyjne. W Tabeli 10 zaprezentowano wartości maksimów emisji, czasów życia stanów wzbudzonych, wydajności kwantowych wyznaczonych w roztworze oraz wartości maksimów emisji w ciele stałym. Widma luminescencyjne kompleksów **Ir-1** - **Ir-4** w roztworze przedstawia Rysunek 20. Widma wykonano w roztworze CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm³), odtlenionym poprzez 15 minutowe przepłukiwanie roztworów argonem.

Tabela 10. Właściwości luminescencyjne etynylowych kompleksów irydu(III) - **Ir-1** - **Ir-4**.

Związek	Wzbudzenie λ_{wzb} [nm]	Emisja ^a λ_{max} [nm]	$\tau^{\text{a,b}}$ [μs]	$\Phi_{\text{lum}}^{\text{a,c}}$	Wzbudzenie λ_{wzb} [nm]	Emisja w ciele stałym λ_{max} [nm]
Ir-1 [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(flu)]	380	406, 432	0.00074	0.44	414	508
Ir-2 [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(karb)]	394	503	0.077	0.069	368	524
Ir-3 [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(flu)]	414	556	0.29	0.083	460	557
Ir-4 [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(karb)]	424	564	0.31	0.055	470	579
[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]	398	486	0.11	0.093	398	503
[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]	414	545	0.22	0.106	460	<u>559</u> , 587
a) Pomiary wykonano w odgazowanych roztworach CH ₂ Cl ₂ o stężeniu 10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; b) Czasy życia wyznaczono poprzez dopasowanie eksperymentalnych krzywych zaniku, gdzie $\chi \approx 1$; c) Wydajności kwantowe wyznaczono z wykorzystaniem sfery całkowitej. Wartości podkreślone odpowiadają najintensywniejszemu pasmu.						

Etynylowe kompleksy irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4** wykazują emisję w roztworze CH_2Cl_2 w zakresie od 406 do 564 nm. Kompleksy pirydynowe **Ir-1** i **Ir-2** w porównaniu do siebie, wykazują całkiem odmienną długość fali emitowanego światła, pomimo zaledwie różnego liganda etynylowego. Kompleks fluorenowy **Ir-1** posiada widmo emisyjne o subtelnej strukturze z dwoma maksimami przy 406 i 432 nm. Z kolei kompleks karbazolowy **Ir-2** emituje światło o długości fali 504 nm. Zmiana liganda NCN cyklometalującego z pochodnej pirydynowej na benzotiazolową, w etynylowych kompleksach irydu(III), powoduje batochromowe przesuwamie się maksimum emisji. Kompleksy benzotiazolowe **Ir-3** oraz **Ir-4** emitują światło o długościach fali odpowiednio 556 i 564 nm. Porównując kompleksy etynylowe z ich chlorkowymi analogami, dostrzega się zmianę w długości fali luminescencji. Kompleksy etynylowe **Ir-2**, **Ir-3** i **Ir-4** emitują światło, którego fala jest o około 20 nm dłuższa niż dla kompleksów chlorkowych - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**. Jedynie, dla kompleksu **Ir-1** obserwuje się hipsochromowe przesunięcie emisji o 80 nm, w stosunku do jego chlorkowego analogu **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]**.

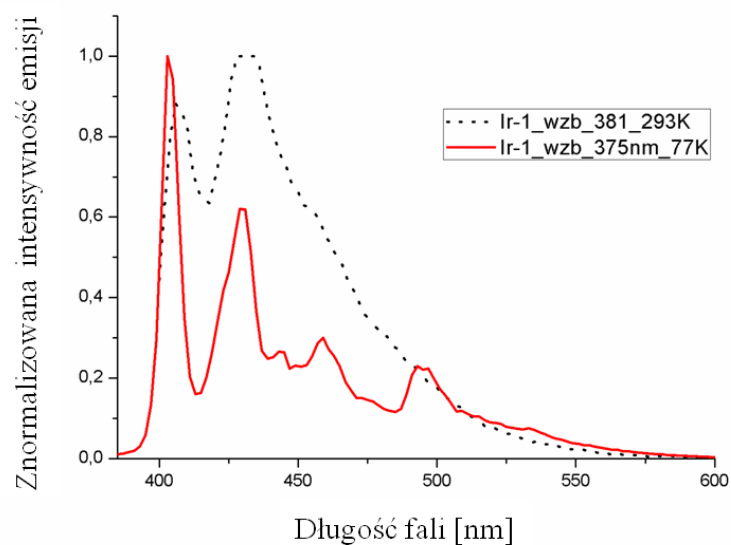


Rysunek 20. Widma luminescencyjne zarejestrowane w CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm^3) etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4** oraz ich chlorkowych analogów **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**.

Dla cyklometalowanych kompleksów irydu(III) wyznaczono czasy zaniku luminescencji w temperaturze pokojowej w roztworze CH_2Cl_2 , które wahają się od 0.74 ns do 0.31 μs . Kompleksy benzotiazolowe posiadają czasy życia stanów wzbudzonych wynoszące około 0.3 μs , co jest relatywnie niską wartością w porównaniu z innymi kompleksami irydowymi (Tabela 2) [59, 63], jednakże spotykane są kompleksy irydu(III) o podobnych czasach życia, które wykorzystuje się w urządzeniach emitujących światło [48, 120]. Etynyłowe kompleksy irydu(III) z ligandem **pir-OAlk-fen-F2** wykazują najkrótsze czasy życia spośród całej grupy - dla **Ir-1** $\tau = 0.74$ ns, dla **Ir-2** $\tau = 77$ ns,. Zbliżone wartości odnotowano w literaturze dla związków strukturalnie podobnych [61]. Etynyłowe kompleksy (**Ir-2**, **Ir-3**, **Ir-4**) wykazują niższe wydajności kwantowe niż ich chlorkowe analogi, wyjątek stanowi związek **Ir-1**, który charakteryzuje się 44% wydajność kwantową. W przypadku pozostałych związków **Ir-2** - **Ir-4** wydajności kwantowe wahają się od 5.5 do 8.3%.

Etynyłowe kompleksy **Ir-2** - **Ir-4** charakteryzują się szerokimi widmami o gładkiej strukturze. Względnie krótkie czasy zaniku luminescencji **Ir-2** - **Ir-4** (w stosunku do znanych z literatury kompleksów irydu) mogą świadczyć o emisji ze stanu mieszanego $^3\text{MLCT}/^3\text{LC}$, gdzie dominujący udział mają stany $^3\text{MLCT}$. Jednakże dokładne określenie charakteru emisji etynyłowych kompleksów wymagało by dodatkowych pomiarów luminescencyjnych.

Związek **Ir-1** - [**Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(flu)**] wykazuje dwa maksima emisji, co dla heteroleptycznych kompleksów irydu(III) jest znane z literatury [123, 124]. Subtelny charakter widma, z mocno przesuniętymi pikami emisji prawie do zakresu barwy fioletowej (406 nm) i niebieskiej (432 nm), przy jednoczesnym bardzo krótkim czasie zaniku luminescencji (0.74 ns), stawiają pytanie o charakter emisji związku **Ir-1**. W celu określenia charakteru emisji dla związku **Ir-1**, zarejestrowano widmo luminescencyjne w temperaturze 77 K, które wraz z widmem **Ir-1** w temperaturze pokojowej zostało przedstawione na Rysunku 21.

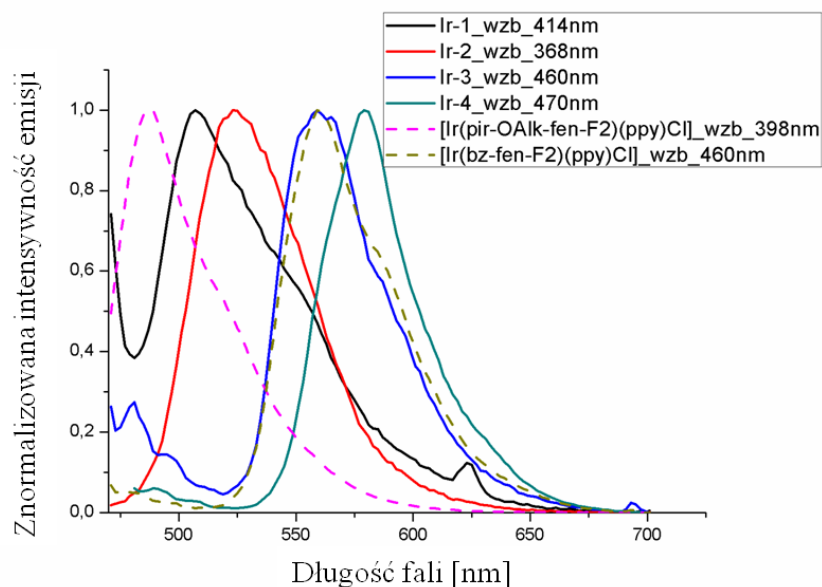


Rysunek 21. Widma luminescencyjne kompleksu **Ir-1**, linia wykropkowana - temperatura pokojowa (CH_2Cl_2), linia ciągła - temperatura 77 K ($\text{EtOH}:\text{MeOH}$ 4:1).

Kompleks **Ir-1** w temperaturze 77 K wykazuje piki emisyjne przy 402, 429, 444, 458 i 498 nm, a profil widma wpisuje się w widmo w temperaturze pokojowej. Należy wykluczyć, że obserwowana emisja pochodzi od wolnych ligandów. Wolny ligand **pir-OAlk-fen-F2** emituje światło o długości fali 330 nm, tak samo jak 9,9-dibutylo-2-etynyloflouren (**fl**), a 2-fenylpirydyna (**ppy**) nie wykazuje właściwości luminescencyjnych (Tabela 9). W literaturze spotyka się kompleksy irydu w których emisja zachodzi ze stanu singletowego, jednakże są to związki, które posiadają duży, chromoforowy ligand - perylonodiimid [125]. Dla badanego związku **Ir-1** maksima emisji, w widmach zarejestrowanych odpowiednio w temperaturze pokojowej i w niskiej temperaturze, nie przesuwają się, więc wyklucza się emisję z przeniesieniem ładunku (CT - charge transfer), czyli także ze stanu $^3\text{MLCT}$ [126]. Możliwe, że emisja związku **Ir-1** zachodzi ze stanu ^3LC (jednakże dla emisji o takim charakterze obserwuje się przeważnie dłuższe czasy życia). Dokładne określenie charakteru emisji kompleksu **Ir-1** wymaga dalszych badań.

Porównując otrzymane kompleksy irydu(III) do związków znanych z literatury (Tab. 2) można stwierdzić, że obecność grup elektronoakceptorowych (tj. -F) w pozycjach meta względem C-koordynującego węgla, powoduje hipsochromowe przesuwanie się maksimum emisji. Z kolei obecność grup elektronodonorowych w pozycjach para względem

N-koordynującego węgla nie ma istotnego wpływu na długość fali emitowanego światła w badanych, etynylowych kompleksach irydu(III).



Rysunek 22. Widma luminescencyjne w ciele stałym etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1 -Ir-4** oraz ich chlorkowych analogów **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**.

Na Rysunku 22 przedstawiono widma luminescencyjne etynylowych kompleksów irydu(III) wyznaczone w ciele stałym. W postaci ciała stałego, kompleksy te emitują światło w zakresie od 504 do 579 nm. Dla związków **Ir-1**, **Ir-2** oraz **Ir-4** maksima emisji w ciele stałym są batochromowo przesunięte w stosunku do maksimum emisji w roztworze. Kompleks **Ir-1** emituje światło o długości fali 508 nm, co odpowiada przesunięciu o 102 nm w stosunku do maksimum w roztworze. Związek **Ir-2** emituje światło o długości fali 524 nm, co jest batochromowym przesunięciem o 19 nm w stosunku do maksimum emisji w roztworze. Kompleks **Ir-4** emituje światło o długości fali 579 nm, które jest batochromowo przesunięte o 13 nm w stosunku do maksimum emisji w roztworze. Taką samą prawidłowość obserwuje się dla chlorkowych kompleksów irydu(III) - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** ($\lambda_{\text{max}} = 503$ nm) oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]** ($\lambda_{\text{max}} = 559$ nm), które w postaci ciała stałego emitują światło o dłuższych falach niż w roztworze (Tabela 10). Natomiast dla związku **Ir-3** - **[Ir(bz-**

fen-F2)(ppy)(fl)] emisję w cieple stałym obserwuje się przy takiej samej długości fali jak w roztworze tzn. przy fali o długości 556 nm.

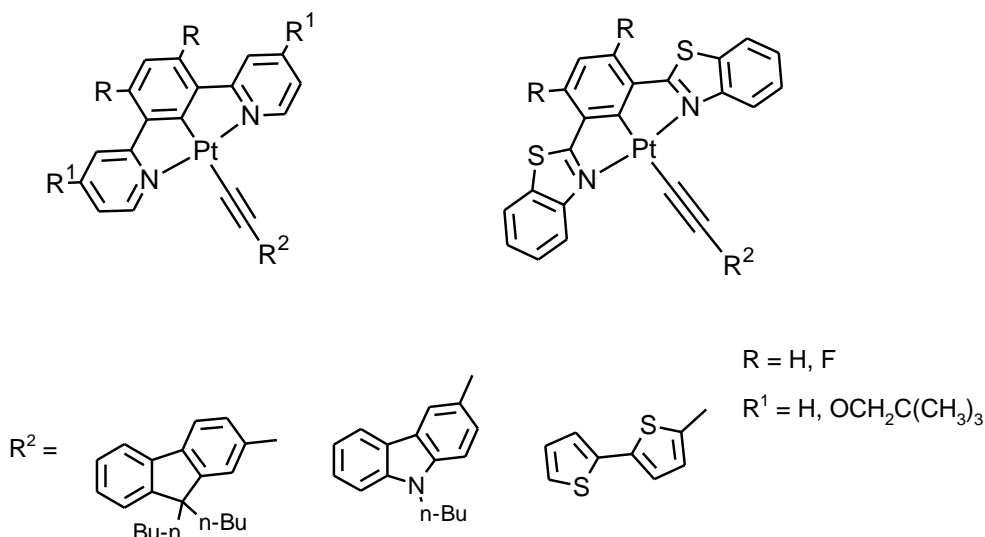
Podsumowanie rozdziału

W niniejszej dysertacji otrzymano i przebadano sześć nowych, NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III), przy czym dwa z nich były kompleksami chlorkowymi, a cztery kompleksy (docelowe) posiadały ligand aryloetynylowy. W pierwszym etapie syntezy, otrzymano dimeryczne kompleksy irydu typu $[\text{Ir}(\text{NCN})\text{Cl}_2]_2$ z wydajnościami 60% (dla liganda **pir-OAlk-fen-F2**) i 55% (dla liganda **bz-fen-F2**). Drugi etap syntezy kompleksów chlorkowych **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]** zrealizowano z wydajnościami odpowiednio 41 i 34%, przy czym dla kompleksu **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]** otrzymano dwa geometryczne izomery. Docelowe, acetylidenowe kompleksy irydu(III) **Ir-1** i **Ir-4** otrzymano z wydajnościami od 55 do 73%. Otrzymane kompleksy absorbują światło w zakresie od 237 do 451 nm, jednakże etynyłowe kompleksy **Ir-1 - Ir-4** absorbują w węższym zakresie długości fal niż chlorkowe analogi **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**. Wyniki obliczeń kwantowochemicznych dobrze korelują z danymi eksperymentalnymi, w zakresie wyznaczanych teoretycznie singletowych wzbudzeń wertykalnych. Wyznaczone za pomocą metody DFT, orbitale d/π HOMO etynyłowych kompleksów irydu zlokalizowane są na atomie irydu i na ligandzie acetylenowym, natomiast orbitale π^* LUMO zlokalizowane są na ligandzie NCN cyklometalującym. Emisja w roztworze etynyłowych kompleksów irydu(III) dla kompleksów z ligandem pirydynowym (**Ir-1**, **Ir-2**) występuje odpowiednio przy 406 i 505 nm, a kompleksy benzotiazolowe (**Ir-3**, **Ir-4**) emitują światło przy około 560 nm. Etynyłowy kompleks **Ir-1 - [Ir(pir-Oalk-fen-F2)(ppy)Cl]** wykazuje emisję światła o krótszej długości fali niż jego chlorkowy analog - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]**, a jego widmo emisyjne ma charakter subtelny, podczas gdy pozostałe kompleksy (**Ir-2 - Ir-4**) charakteryzują się szerokimi niestrukturalnymi widmami i emitują światło o dłuższej fali niż ich chlorkowe analogi - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** oraz **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**. Czasy życia stanów wzbudzonych zmieniają się w zależności od liganda NCN cyklometalującego - są krótsze dla kompleksów z ligandem pirydynowym **Ir-1**, **Ir-2** ($\tau_{\text{Ir-1}} = 0.74 \text{ ns}$; $\tau_{\text{Ir-2}} = 77 \text{ ns}$), natomiast dłuższe w przypadku kompleksów benzotiazolowych **Ir-3**, **Ir-4** ($\tau \sim 0.3 \text{ }\mu\text{s}$). Wydajności kwantowe etynyłowych kompleksów irydu(III) wynoszą od 5.5 do 44%. W związkach **Ir-2 -**

Ir-4 emisja ma miejsce z mieszanych stanów ^3LC i $^3\text{MLCT}$, gdzie dominujący charakter ma stan $^3\text{MLCT}$. Subtelny charakter widma i bardzo krótki czas zaniku luminescencji w przypadku kompleksu **Ir-1** nie jest do końca zrozumiały. Określenie charakteru emisji kompleksu **Ir-1** wymaga dalszych badań. Kompleksy **Ir-1**, **Ir-2** oraz **Ir-4** emitują w cieple stałym światło batochromowo przesunięte w stosunku do emisji w roztworze. Z kolei związek **Ir-3** - **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)(fl)]** emituje światło o długości fali 556 nm zarówno w cieple stałym jak i w roztworze.

2.4 Etynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II)

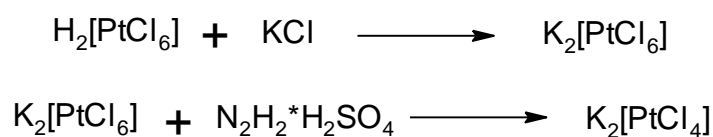
Jednym z celów niniejszej dysertacji było otrzymanie i zbadanie fotofizycznych właściwości etynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny(II). Ligandami NCN cyklometalującymi były 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-OAlk-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenyl (**bz-fen-F2**). Ligandami acetylidenowymi były 2,2'-bitiofen-5-yloetynyl (**bt**), (9,9-dibutylo-fluoren-2-ylo)-etynyl (**fl**) oraz (N-butylokarbazol-3-ylo)etynyl (**kb**). Struktury otrzymanych, etynyłowych kompleksów platyny zostały przedstawione schematycznie na Rysunku 23. Ponieważ do syntezy etynyłowych kompleksów platyny(II) konieczne jest otrzymanie ich chlorkowych analogów, ich właściwości optyczne również zostały przebadane (tylko dla związków nieopisanych w literaturze). W poniższym rozdziale przedstawione zostaną: synteza kompleksów typu $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ oraz $[\text{Pt}(\text{NCN})(\text{C}\equiv\text{C-R})]$, właściwości absorpcyjne i emisyjne oraz struktura elektronowa stanu podstawowego i singletowych stanów wzbudzonych, wyznaczona na podstawie obliczeń kwantowochemicznych.



Rysunek 23. Struktury chemiczne otrzymanych, etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny(II).

2.4.1 Otrzymywanie i charakterystyka etynylowych kompleksów platyny(II)

Pracę nad syntezą kompleksów platyny(II) rozpoczęto od otrzymania wyjściowego substratu, jakim był tetrachloroplatynian(II) potasu - K₂[PtCl₄], który zsyntezowano z kwasu chloroplatynowego(IV) - H₂[PtCl₆]. Roztwór kwasu chloroplatynowego(IV) został otrzymany w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach, a synteza soli była oparta na danych literaturowych [127, 128].

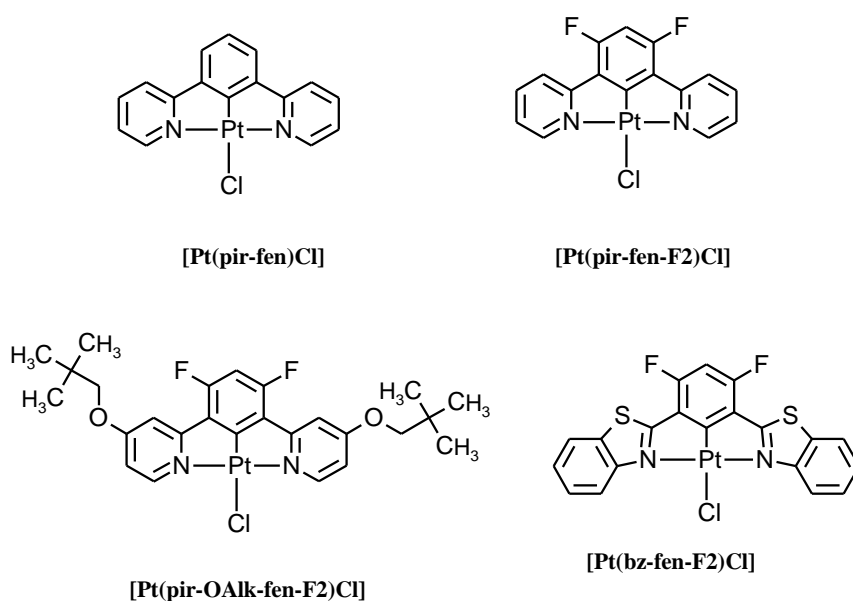


Schemat 35. Reakcja otrzymywania K₂[PtCl₄].

Kwas chloroplatynowy(IV) przekształcono w sól za pomocą chlorku potasu, mieszając ze sobą substraty w wodzie. Krystaliczny, żółty osad wytrącono do mieszaniny H₂O/EtOH, w łaźni wodno-lodowej. Produkt odsączono i przemyto za pomocą EtOH. Otrzymany K₂[PtCl₆] zredukowano przy użyciu siarczanu hydrazyny (N₂H₄·H₂SO₄), ogrzewając substraty w temperaturze 100 °C, przez 40 minut. Barwa mieszaniny zmieniała się z żółtej, poprzez brązową do czerwonej. Po odparowaniu rozpuszczalnika do minimalnej ilości, K₂[PtCl₄] wytrącono za pomocą mieszaniny

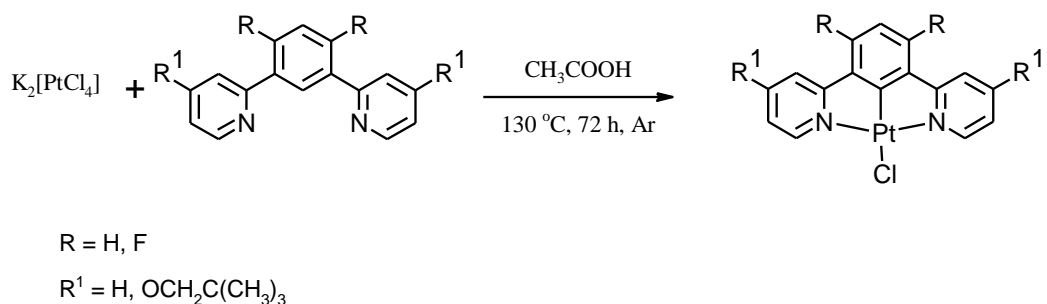
aceton/H₂O, otrzymując produkt z sumaryczną wydajnością 62%. Odpowiednie równania reakcji przedstawiono na Schemacie 35.

W ramach niniejszej pracy otrzymano chlorkowe kompleksy platyny(II) z następującymi NCN cyklometalującymi ligandami: 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylem (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenylem (**pir-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylem (**pir-OAlk-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylem (**bz-fen-F2**). Struktury otrzymanych kompleksów zostały przedstawione na Rysunku 24.



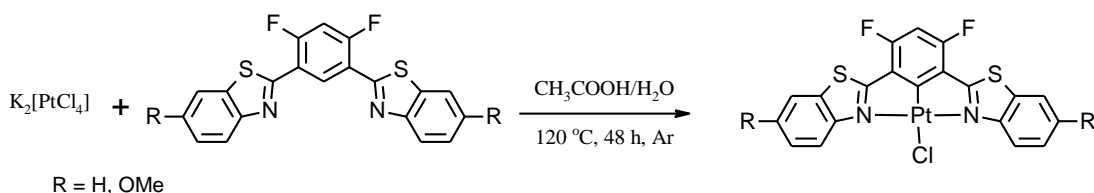
Rysunek 24. Struktury otrzymanych chlorkowych kompleksów platyny(II) o wzorze ogólnym [Pt(NCN)Cl].

Jak sygnalizowano w części literaturowej, kompleksy NCN cyklometalowane platyny(II) otrzymuje się głównie poprzez ogrzewanie w temperaturze 130 °C, prekursora liganda z K₂[PtCl₄]. Reakcję prowadzi się w 98% kwasie octowym przez 72 godziny, w atmosferze gazu obojętnego. Stosując taką metodykę syntezy otrzymano kompleksy platyny(II) **[Pt(pir-fen)Cl]**, **[Pt(pir-fen-F2)Cl]** oraz **[Pt(pir-Oalk-fen-F2)Cl]**, z wydajnościami odpowiednio 69, 90 i 58% (Schemat 36). Po reakcji, kompleksy odsączono i przemyto H₂O, EtOH, Et₂O. Struktury produktów scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ¹H NMR oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS). Widma ¹³C NMR w niektórych przypadkach nie były możliwe do wykonania, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność otrzymanych związków.



Schemat 36. Reakcja otrzymywania chlorkowych kompleksów platyny **[Pt(pir-fen)Cl]**, **[Pt(pir-fen-F2)Cl]** oraz **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]**.

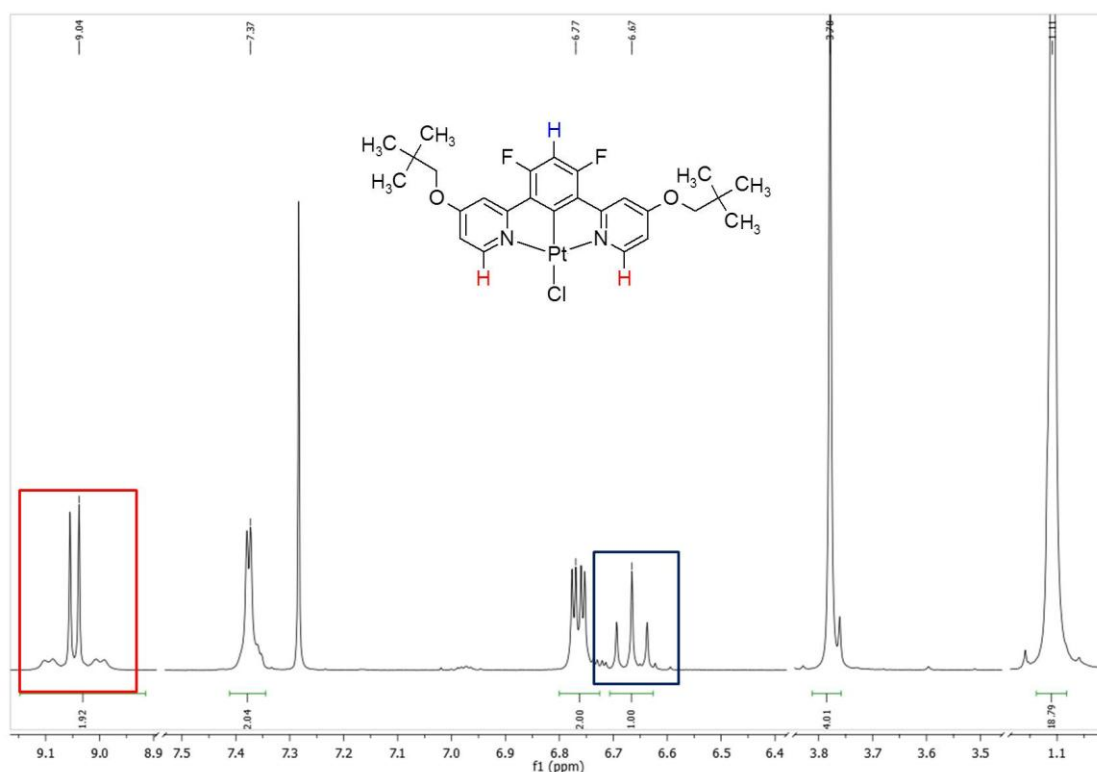
Próbowano w powyższych warunkach (opisanych dla kompleksów z bis(pirydyn-2-ylo)fenylovym ligandem) otrzymać kompleksy z 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylem (**bz-fen-F2**) i 2,4-difluoro-1,5-bis(6-metoksybenzotiazol-2-ylo)fenylem (**bz-OMe-fen-F2**), jednak nie uzyskano oczekiwanych kompleksów. Przetestowano zatem inny układ rozpuszczalników, a mianowicie $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ w stosunku objętościowym 3:1. Substraty ogrzewano w temperaturze 120 °C, przez 72 godziny, przy stałym przepływie argonu. W tym przypadku, reakcja również nie zaszła. Postanowiono zatem przeprowadzić reakcję otrzymywania **[Pt(bz-fen-F2)Cl]** oraz **[Pt(bz-OMe-fen-F2)Cl]** w kolbach Schlenk'a. Po umieszczeniu substratów w mieszaninie kwasu octowego i wody (w stosunku objętościowym 3:1), powtarzano trzykrotnie typową procedurę argonowania i generowania próżni naprzemiennie. Po zamknięciu kolby, mieszaninę ogrzewano przez 72 godziny, w temperaturze 125 °C. Zaobserwowano tylko powstanie kompleksu **[Pt(bz-fen-F2)Cl]**, jednakże z wydajnością równą 15%. Natomiast ligand z grupami metoksy **bz-OMe-fen-F2** nie uległ skoordynowaniu. Następnie, przeprowadzono reakcję otrzymywania chlorkowych kompleksów platyny(II), w takich samych warunkach, jednakże mieszaninę reakcyjną ogrzewano tylko przez 48 godzin (Schemat 37). Wydajność reakcji dla kompleksu **[Pt(bz-fen-F2)Cl]** znacznie wzrosła i osiągnęła wartość 35%. Ligand **bz-OMe-fen-F2** ponownie nie uległ reakcji kompleksowania. Niezależnie od czasu prowadzenia reakcji w mieszaninie poreakcyjnej pozostawał nieskoordynowany ligand (**bz-OMe-fen-F2**).



Schemat 37. Otrzymywanie kompleksów platyny(II) z ligandami bis(benzotiazol-2-yl)fenylowymi.

Podczas reakcji otrzymywania **[Pt(bz-fen-F2)Cl]** barwa mieszaniny zmieniała się z fioletowej, poprzez czerwoną do żółtozielonej. W przypadku reakcji kompleksowania **bz-OMe-fen-F2** barwa mieszaniny reakcyjnej pozostawała czerwono-brązowa. Stwierdzono, że obecność grup elektronodonorowych w pierścieniu benzotiazolowym uniemożliwia koordynację tego liganda przez atom platyny. W ramach niniejszej dysertacji nie udało się wyjaśnić przyczyn tego niepowodzenia syntetycznego.

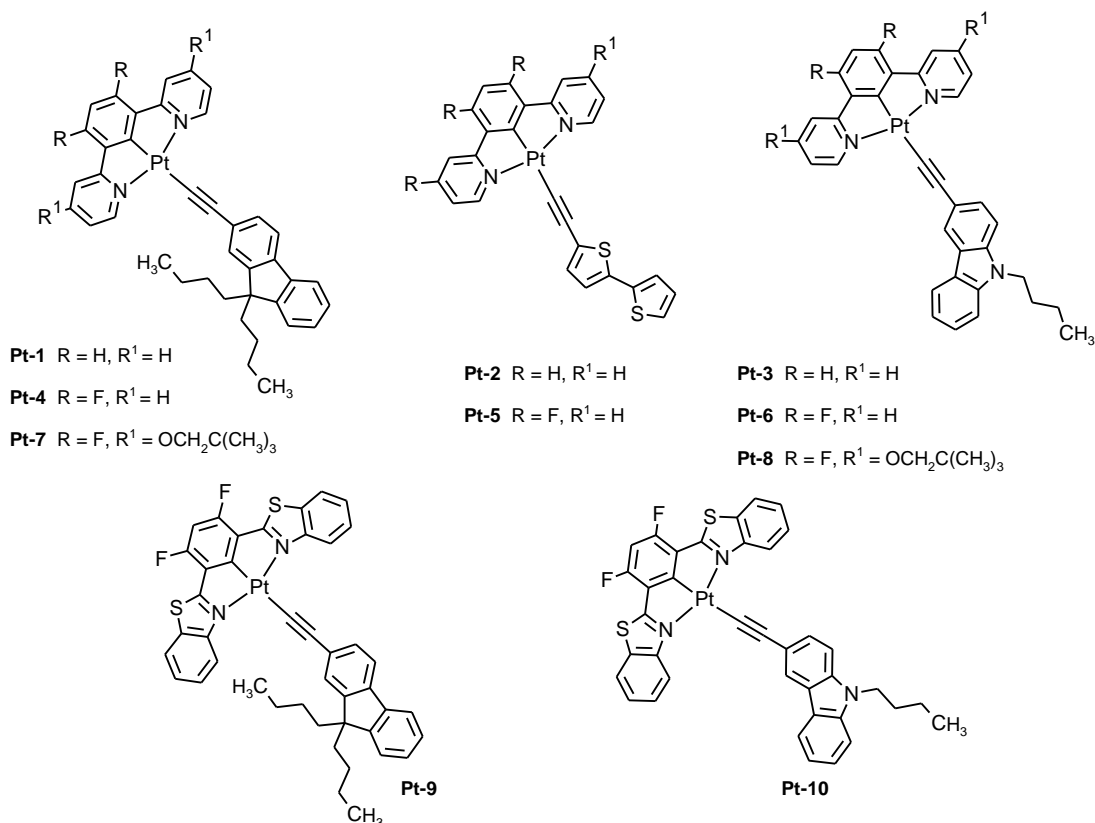
Otrzymanie chlorkowych kompleksów platyny potwierdzono za pomocą ^1H NMR oraz analizy HRMS. Najszybciej obecność powstałego produktu potwierdza się dzięki metodzie ^1H NMR. Na Rysunku 25 przedstawiono widmo ^1H NMR związku **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]**. Proton sąsiadujący z azotem pirydyny, wskutek bliskiej obecności wiązania Pt-C jest odsłaniany, w związku z czym, rejestrowany sygnał pochodzący od tego protonu przesuwają się w kierunku niższych częstości o około +0.51 ppm w porównaniu do odpowiedniego sygnału na widmie prekursora liganda. Co ważniejsze, sygnał protonu będący w ligandzie dubletem zmienia się w zniekształcony dublet dubletów w wyniku sprzężenia z paramagnetycznym atomem platyny, gdzie stała sprzężenia wynosi $J_{\text{H-Pt}} = 16$ Hz. Natomiast sygnał protonu w pozycji para do wiązania C-Pt przesuwają się w kierunku wyższych częstości pola o -0.36 ppm w porównaniu do prekursora liganda. W przypadku kompleksu **[Pt(bz-fen-F2)Cl]** proton będący najbliżej atomu azotu pierścienia benzotiazolowego nie ulega sprzężeniu z paramagnetycznym atomem platyny, w wyniku czego jego sygnał jest prostym dubletem.



Rysunek 25. Widmo ^1H NMR kompleksu $[\text{Pt}(\text{pir-OAlk-fen-F2})\text{Cl}]$.

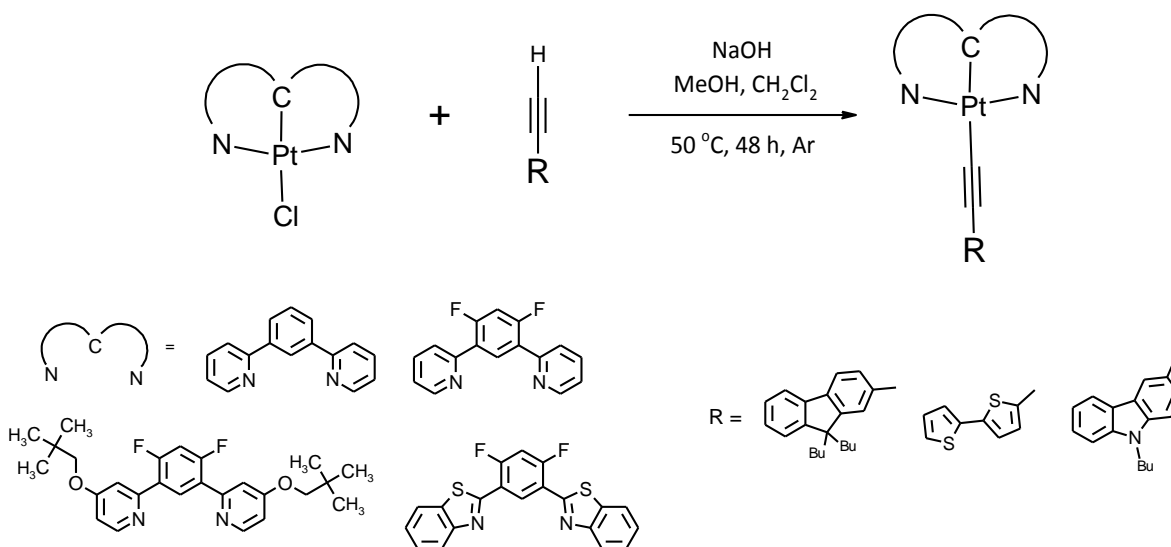
W niniejszej pracy opracowano metodę otrzymywania etynyłowych kompleksów platyny(II), gdzie prekursorami ligandów etynyłowych były 5-etynylo-2,2'-bitiofen (**bt**), 9,9-dibutylo-2-etynylofluorenu (**fl**) oraz N-butylo-3-etynylokarbazolu (**kb**). Ze względu na odmienny charakter elektronowy wyżej wymienionych aryloacetylenów w porównaniu do fenyloacetyleny, który jest najczęściej stosowany w syntezie etynyłowych kompleksów platyny(II) oraz z uwagi na obecność łańcuchów alkilowych w podstawnikach fluorenowym i karbazolowym (obecność grup alkilowych skutkowało znaczącym wzrostem rozpuszczalności kompleksów), otrzymywanie omawianych kompleksów oraz przede wszystkim ich wydzielanie z mieszanin poreakcyjnych było najbardziej skomplikowanym etapem niniejszej pracy.

Otrzymano 10 nowych etynyłowych kompleksów platyny(II), których struktury zaprezentowano na Rysunku 26. W celu otrzymania tych kompleksów platyny, chlorkowy ligand w kompleksach typu $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ podstawia się odpowiednim aryloetynylem. Próby otrzymania kompleksów platyny z etynyłowymi pochodnymi bitiofenu, fluorenu czy karbazolu przy pomocy triizopropylaminy wraz z CuI , zgodnie z procedurami literaturowymi [76, 92, 93] skończyły się niepowodzeniem.



Rysunek 26. Struktury chemiczne zsyntezowanych, aryloetynylowych kompleksów platyny(II) - **Pt-1** - **Pt-10**.

Wszystkie etynylowe kompleksy platyny(II) otrzymano poprzez modyfikację metody literaturowej [9]. Do roztworu NaOH (10 eq. mol w stosunku do [Pt(NCN)Cl]) w MeOH, mieszanego w temperaturze pokojowej, przy stałym przepływie argonu, przez septum, wstrzyknięto prekursor liganda etynylowego (3 eq. mol w stosunku do [Pt(NCN)Cl]) rozpuszczony w CH₂Cl₂. Po 30 minutowym ogrzewaniu mieszaniny w temperaturze 30 °C, również przez septum wkroplono chlorkowy kompleks platyny(II) - [Pt(NCN)Cl] rozpuszczony w CH₂Cl₂. Reakcję prowadzono przez 48 godzin, w temperaturze 50 °C. Syntezę otrzymanych etynylowych kompleksów platyny(II) przedstawiono na Schemacie 38.



Schemat 38. Synteza etynyliowych kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10**.

Dużym problemem okazało się wydzielenie z mieszanin poreakcyjnych czystych, etynyliowych kompleksów platyny. Wydzielenie kompleksów poprzez strącenie z roztworu wprost po reakcji nie było możliwe, ze względu na obecność nieprzereagowanych prekursorów ligandów etynyliowych, które zmieniały rozpuszczalność produktów. Także próby wykorzystania standardowej chromatografii kolumnowej na SiO_2 lub na suszonym Al_2O_3 okazały się nieskuteczne gdyż kompleksy ulegały rozkładowi. Dopiero dodatek NEt_3 do eluentu i zastosowanie Al_2O_3 jako fazy stacjonarnej, pozwoliło na wydzielenie czystych, etynyliowych kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-8**, za pomocą chromatografii kolumnowej. Wydajności otrzymanych produktów wahały się od 18 do 72%. Natomiast benzotiazolowe kompleksy **Pt-9** i **Pt-10** rozkładały się nawet na kolumnie chromatograficznej z Al_2O_3 , gdzie eluentem była mieszanina $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ o stosunku objętościowym 100/1. Kompleksy **Pt-9** i **Pt-10** oczyszczano poprzez strącenie za pomocą Et_2O , a następnie przemywanie - heksanem w przypadku kompleksu **Pt-9**, acetonem w przypadku kompleksu **Pt-10**. Żółte ciała stałe otrzymano z wydajnościami 68 i 45% odpowiednio dla **Pt-9** i **Pt-10**. Struktury otrzymanych etynyliowych kompleksów platyny potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz spektrometrii HRMS. Sygnał protonu sąsiadującego z azotem pirydyny w ligandzie NCN przesuwają się nieznacznie w kierunku niższych częstotliwości pola, o około +0.15 ppm, w porównaniu z przesunięciem chemicznym odpowiedniego protonu w kompleksach chlorkowych.

2.4.2 Struktura elektronowa etynylowych kompleksów platyny(II)

W celu określenia wpływu budowy chemicznej związku na jego właściwości absorpcyjne i luminescencyjne niezbędne jest wyznaczenie jego struktury elektronowej. W niniejszej pracy, dla otrzymanych związków platyny(II) przeprowadzono obliczenia kwantowochemiczne metodami DFT oraz TD-DFT. Bardziej szczegółowy opis metodyki obliczeń znajduje się w rozdziale 3.1.3 niniejszej rozprawy.

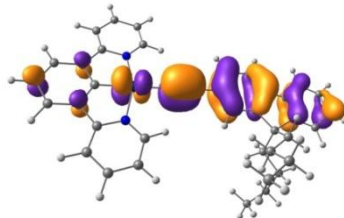
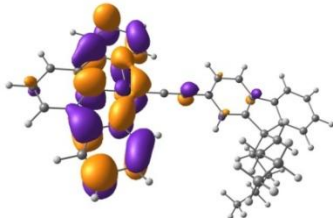
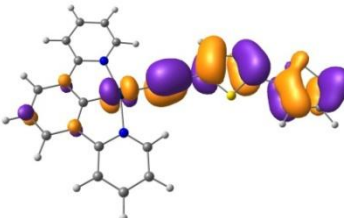
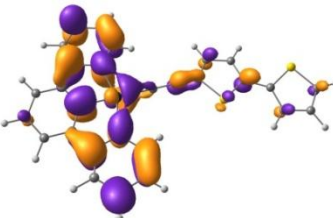
W Tabeli 11 przedstawiono charakterystykę przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ i kontury orbitali HOMO i LUMO etynylowych kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10**. Obliczone energie wzbudzenia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ dla omawianych związków są w zakresie od 406 nm (3.054 eV) do 469 nm (2.678 eV). Porównując związki, w których zmienia się podstawnik w centralnym pierścieniu fenyłowym liganda cyklometalującego z atomu wodoru na atom fluoru (czyli związki **Pt-1** - **Pt-6**) nie ma znaczących dysproporcji w energii przejść $S_0 \rightarrow S_1$ oraz nie obserwuje się istotnych różnic w postaciach orbitali HOMO i LUMO.

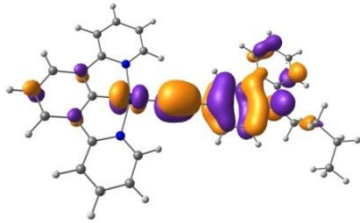
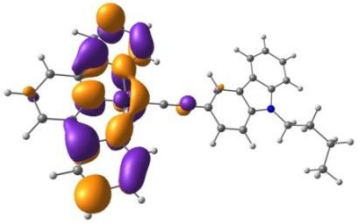
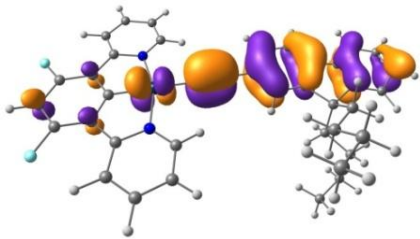
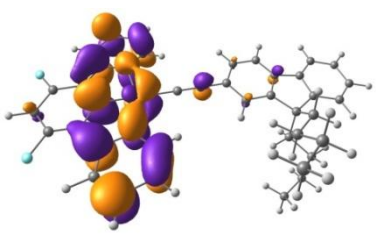
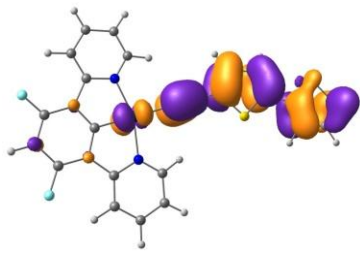
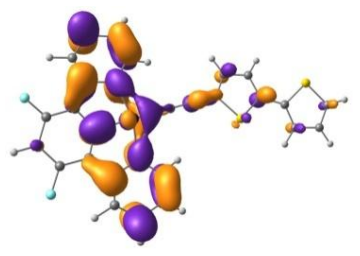
Dla kompleksów z ligandem (9,9-dibutylofluoren-2-yl)etynylowym (**Pt-1** oraz **Pt-4**) obliczone energie przejścia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ odpowiadają długość fali 440 nm. Przejście to dla wskazanych kompleksów charakteryzuje się stosunkowo dużą mocą oscylatora, która wynosi około 0.25. W kompleksach z ligandem (N-butylokarbazol-3-yl)etynylowym (**Pt-3**, **Pt-6**) energia wzbudzenia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ wynosi około 2.69 eV, co odpowiada zwiększeniu długości fali wzbudzenia o około 20 nm, w porównaniu do kompleksów z motywem fluorenyloetynylowym (**Pt-1** i **Pt-4**). W kompleksach platyny(II) z ligandem 2,2'-bitiofen-5-yl)etynylowym (**Pt-2**, **Pt-5**) energia wzbudzenia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$ wynosi około 2.67 eV (~469 nm), co odpowiada o kilka nm dłuższej fali wzbudzenia w stosunku do kompleksów z motywem karbazolowym (**Pt-3**, **Pt-6**). Dla kompleksów **Pt-2**, **Pt-5** obliczone przejście elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ ma znaczą wartość mocy oscylatora, równą 0.4. W kompleksach **Pt-7** i **Pt-8**, obecność grupy alkoksylowej znacznie wpływa na obliczoną wartość energii przejścia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$. Porównując wyniki obliczeń TD-DFT dla kompleksów **Pt-7** i **Pt-8** do rezultatów obliczeń dla związków bez grup OAlk, mianowicie **Pt-4** (ligand fluorenowy) i odpowiednio **Pt-6** (ligand karbazolowy) można stwierdzić, że energia wzbudzenia do najniższego stanu singletowego zwiększa się o około 0.25 eV. Wzrost obliczonej energii wzbudzenia odpowiada zmniejszeniu długości fali wzbudzenia odpowiednio o ~34 nm i ~44 nm w porównaniu do odpowiednich wyników dla kompleksów z ligandem fluorenyloetynylowym oraz związków z motywem karbazyloetynylowym. W przypadku kompleksów z ligandem **bz-fen-F2** (**Pt-9** i **Pt-10**) energia wzbudzenia do

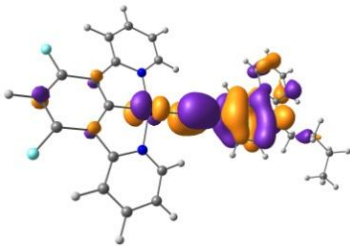
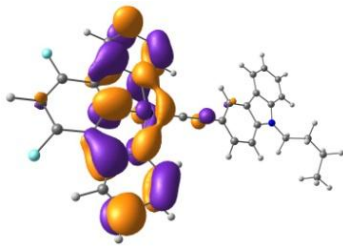
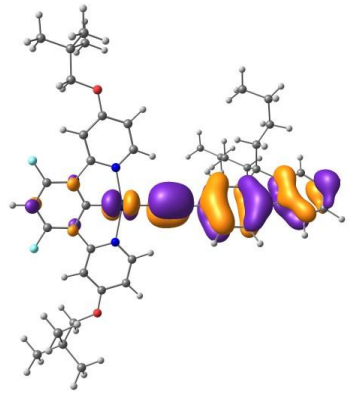
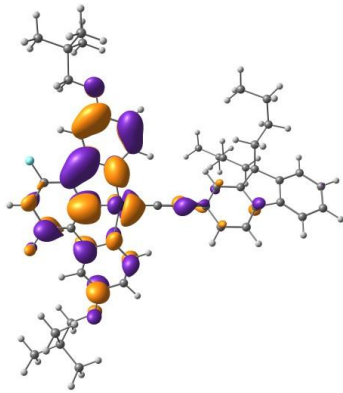
najniższego stanu singletowego wynosi odpowiednio 2.646 eV i 2.758 eV. W odróżnieniu od kompleksów pirydynowych, moc oscylatora przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ dla kompleksów **Pt-9** i **Pt-10** jest bardzo niska i wynosi około 0.06.

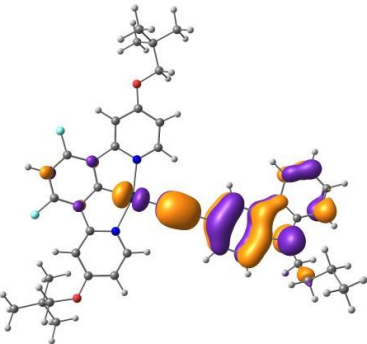
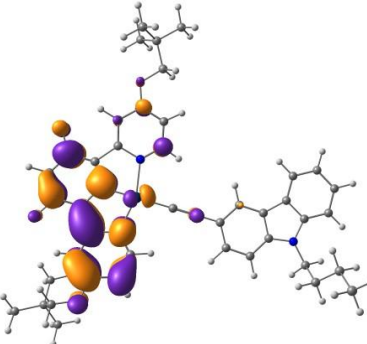
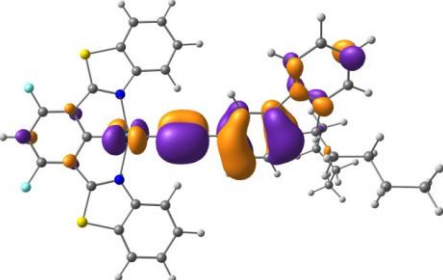
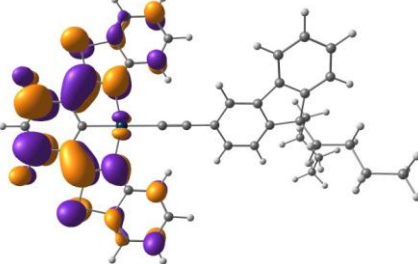
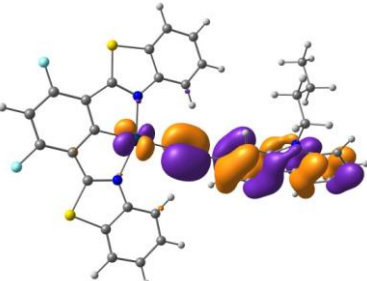
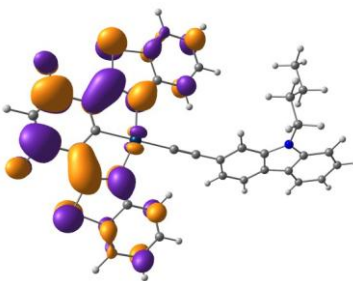
W Tabeli 11 zamieszczono kontury orbitali HOMO i LUMO natomiast na Rysunkach 27 i 28 przedstawiono udział procentowy orbitali poszczególnych fragmentów cząsteczki w orbitalach HOMO i LUMO dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-10**. Dla wszystkich związków, orbital π/d HOMO zlokalizowany jest głównie na ligandzie etynylowym (70 - 80%) i w pewnym stopniu na atomie platyny (10 - 18%). Porównując kompleksy z tym samym ligandem NCN cyklometalującym a innym ligandem etynylowym widać, że dla kompleksów z ligandem 9,9-dibutylofluoren-2-yloetynylowym (**Pt-1**, **Pt-4**, **Pt-7**, **Pt-9**) udział procentowy orbitali π liganda etynylowego w orbitalu molekularnym HOMO jest najmniejszy a zwiększa się udział orbitalu d platyny. Orbital π/d LUMO dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** zlokalizowany jest głównie na ligandzie NCN cyklometalującym (80 - 90%) i tylko w małym stopniu na platynie (maksymalnie 9%). Dla związków w fragmencie bitiofenowym **Pt-2** i **Pt-5** w orbitalu molekularnym LUMO widoczny jest znaczny udział orbitalu π^* liganda etynylowego (około 13%).

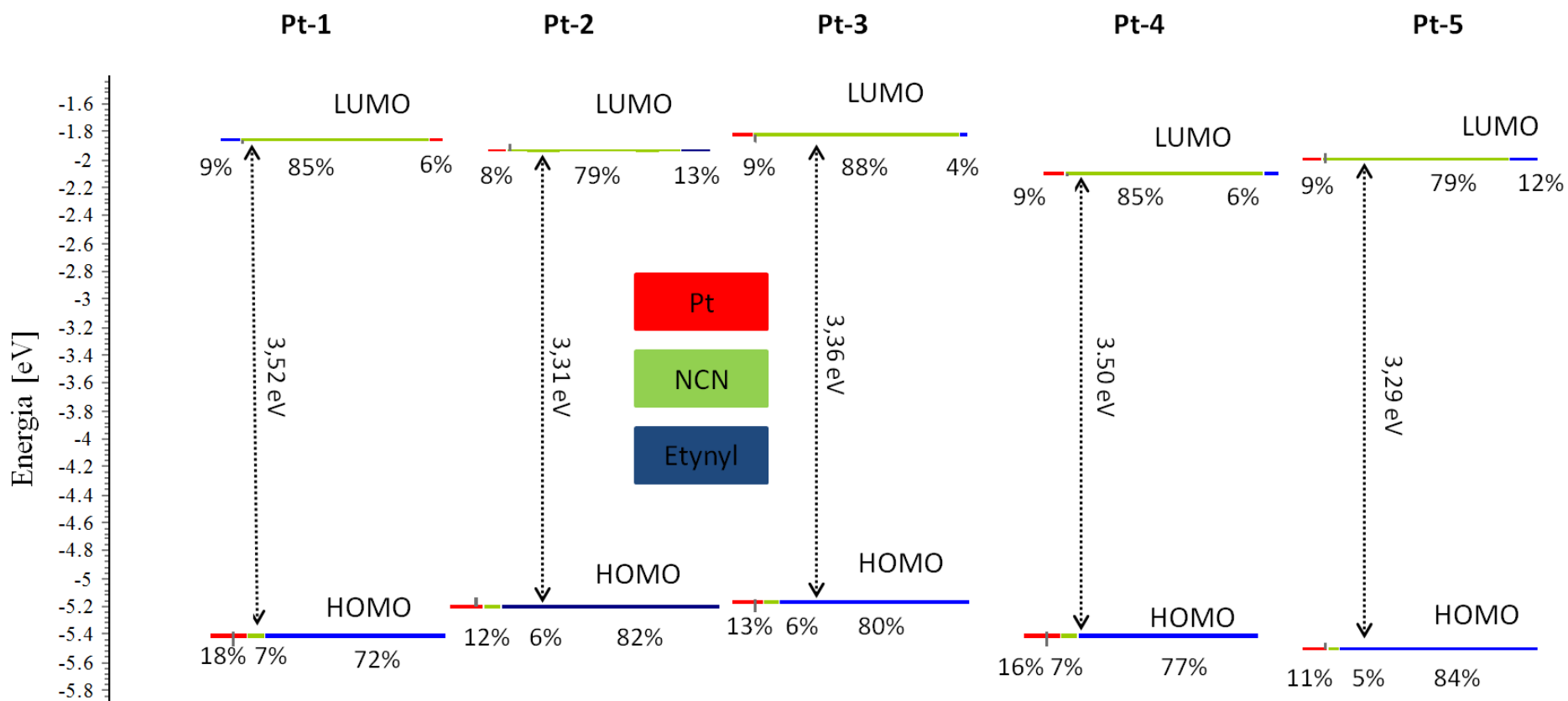
Tabela 11. Charakter przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ oraz kontury orbitali HOMO i LUMO etynylowych kompleksów platyny(II) - **Pt-1** - **Pt-10**.

Związek	Charakter przejścia $S_0 \rightarrow S_1$	Charakter przejścia $S_0 \rightarrow S_1$	Szczegóły przejścia $S_0 \rightarrow S_1$		Kontury orbitali	
			Długość fali [nm] (eV)	Moc oscylatora - f	HOMO	LUMO
Pt-1 [Pt(pir-fen)(flu)]	HOMO \rightarrow LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT	LLCT/MLCT	440 (2.812)	0.296	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$	 π^*_{NCN}
Pt-2 [Pt(pir-fen)(bt)]	HOMO \rightarrow LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT	LLCT/MLCT	469 (2.678)	0.412	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$	 π^*_{NCN}

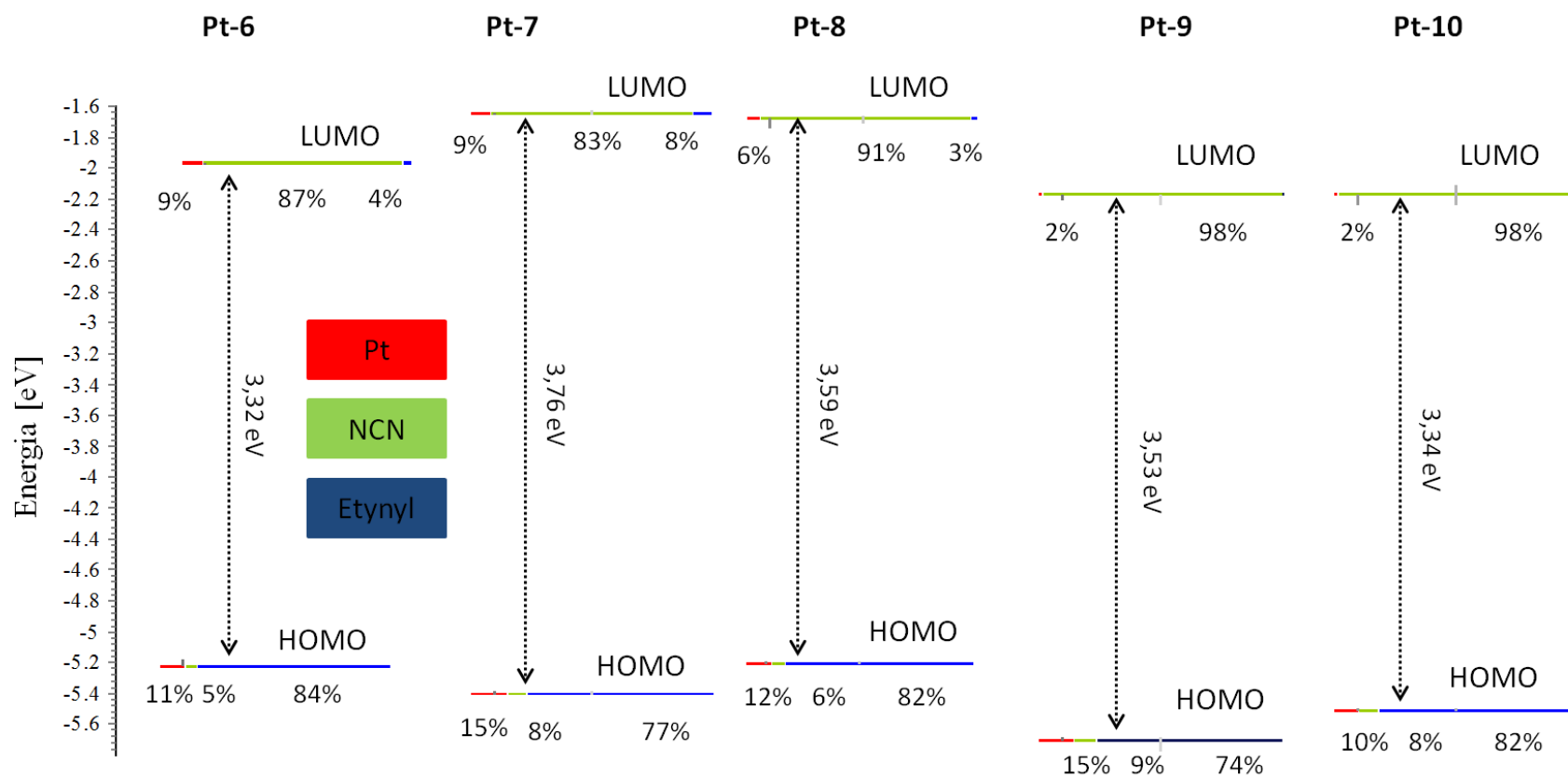
Pt-3 [Pt(pir-fen)(karb)]	HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT	LLCT/MLCT	459 (2.699)	0.225	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$	 π^*_{NCN}
Pt-4 [Pt(pir-fen-F2)(flu)]	HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT	LLCT/MLCT	440 (2.813)	0.318	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$	 $\pi^*_{\text{NCN}}/$
Pt-5 [Pt(pir-fen-F2)(bt)]	HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT	LLCT/MLCT	465 (2.664)	0.417	 $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$	 π^*_{NCN}

<p>Pt-6 [Pt(pir-fen-F2)(karb)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT</p>	LLCT/MLCT	<p>461 (2.684)</p>	0.242	 <p>$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>
<p>Pt-7 [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(flu)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*/d$ LLCT/MLCT</p>	LLCT/MLCT	<p>406 (3.054)</p>	0.393	 <p>$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>

<p>Pt-8 [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(karb)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ LLCT/MLCT</p>	LLCT/MLCT	<p>417 (2.953)</p>	0.335	 <p>$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>
<p>Pt-9 [Pt(bz-fen-F2)(flu)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ LLCT/MLCT</p>	LLCT/MLCT	<p>428 (2.646)</p>	0.055	 <p>$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>
<p>Pt-10 [Pt(bz-fen-F2)(karb)]</p>	<p>HOMO → LUMO $\pi/d \rightarrow \pi^*$ $\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}} \rightarrow$ LLCT/MLCT</p>	LLCT/MLCT	<p>449 (2.758)</p>	0.06	 <p>$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}$</p>	 <p>π^*_{NCN}</p>



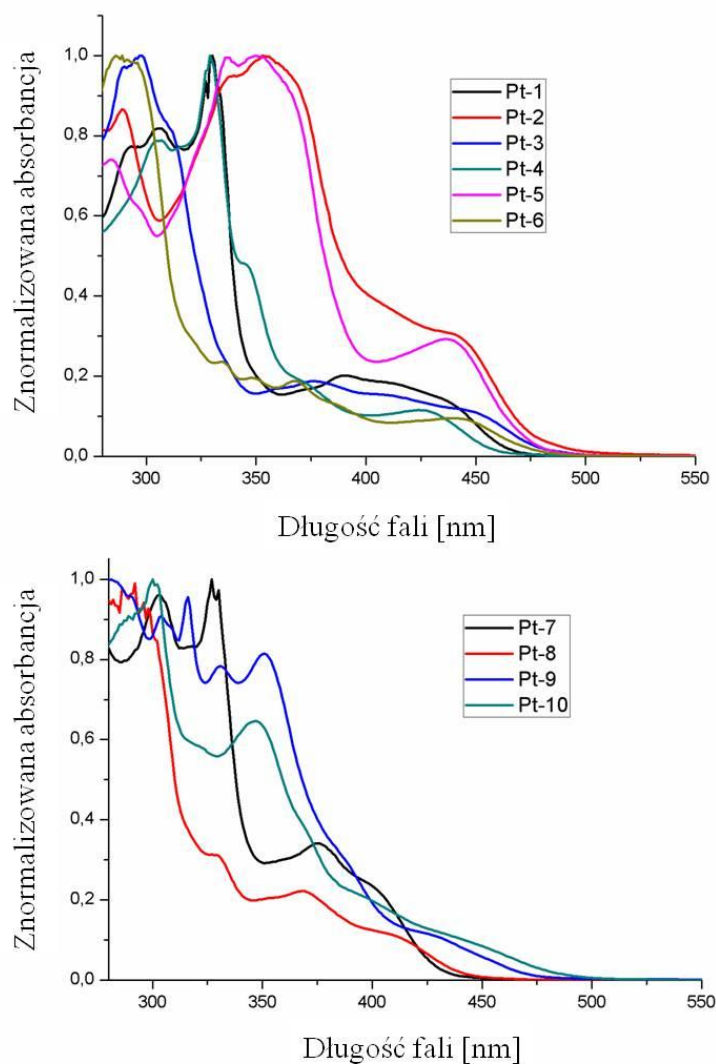
Rysunek 27. Diagram energetyczny orbitali HOMO i LUMO kompleksów **Pt-1** - **Pt-5** z uwzględnieniem sumarycznych udziałów procentowych orbitali atomowych, atomów poszczególnych fragmentów cząsteczki. Na rysunku podano wartość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalem HOMO i LUMO.



Rysunek 28. Diagram energetyczny orbitali HOMO i LUMO kompleksów **Pt-6** - **Pt-10** z uwzględnieniem sumarycznych udziałów procentowych orbitali atomowych, atomów poszczególnych fragmentów cząsteczki. Na rysunku podano wartość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalem HOMO i LUMO.

2.4.3 Właściwości absorpcyjne etynylowych kompleksów platyny(II)

Dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** wyznaczono widma absorpcyjne i emisyjne. W Tabeli 12 zestawiono właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów **Pt-1** - **Pt-10**. Widma absorpcyjne kompleksów przedstawiono na Rysunku 29.



Rysunek 29. Widma absorpcyjne etynylowych kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10**, wykonane w CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm^3).

Badane, aryloetynylowe kompleksy platyny (**Pt-1** - **Pt-10**) absorbują światło w szerokim zakresie od 290 do 577 nm. Molowe współczynniki absorpcji oscylują pomiędzy wartościami 10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Najsilniejsze pasma pojawiają się przy 330 nm dla kompleksów z ligandem fluorenyloetynylowym (**Pt-1**, **Pt-4**, **Pt-7**, **Pt-9**), przy 360 nm dla

kompleksów z motywem bitiofenyloetynyowym (**Pt-2**, **Pt-5**) oraz przy 290 nm dla kompleksów z motywem karbazyloetynyowym (**Pt-3**, **Pt-6**, **Pt-8**, **Pt-10**). Zatem można wnioskować, że pasma te powstają w wyniku wzbudzenia elektronów z orbitalu π liganda etynyłowego. Porównując widma absorpcyjne otrzymanych kompleksów etynyłowych z ich chlorkowymi analogami - pojawia się nowe pasmo absorpcyjne przy dłuższych falach. Dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-3** najniższe energetycznie pasmo absorpcyjne przesuwają się w kierunku dłuższych fal o około 40 - 45 nm w porównaniu do kompleksu [**Pt(pir-fen)Cl**]. W kompleksach **Pt-4** - **Pt-6** najdłuższe pasmo absorpcyjne przesuwają się o 60 - 65 nm w kierunku fal dłuższych w stosunku do [**Pt(pir-fen-F2)Cl**]. Kompleksy **Pt-7** i **Pt-8** posiadają najniższe energetycznie maksimum absorpcji przy fali o 50 i 40 nm dłuższe w stosunku do ich chlorkowego analogu [**Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl**]. Natomiast kompleksy benzotiazolowe **Pt-9** i **Pt-10** wykazują także przesunięte maksimum absorpcji o 27 i 41 nm w kierunku fal dłuższych w porównaniu do widma kompleksu [**Pt(bz-fen-F2)Cl**].

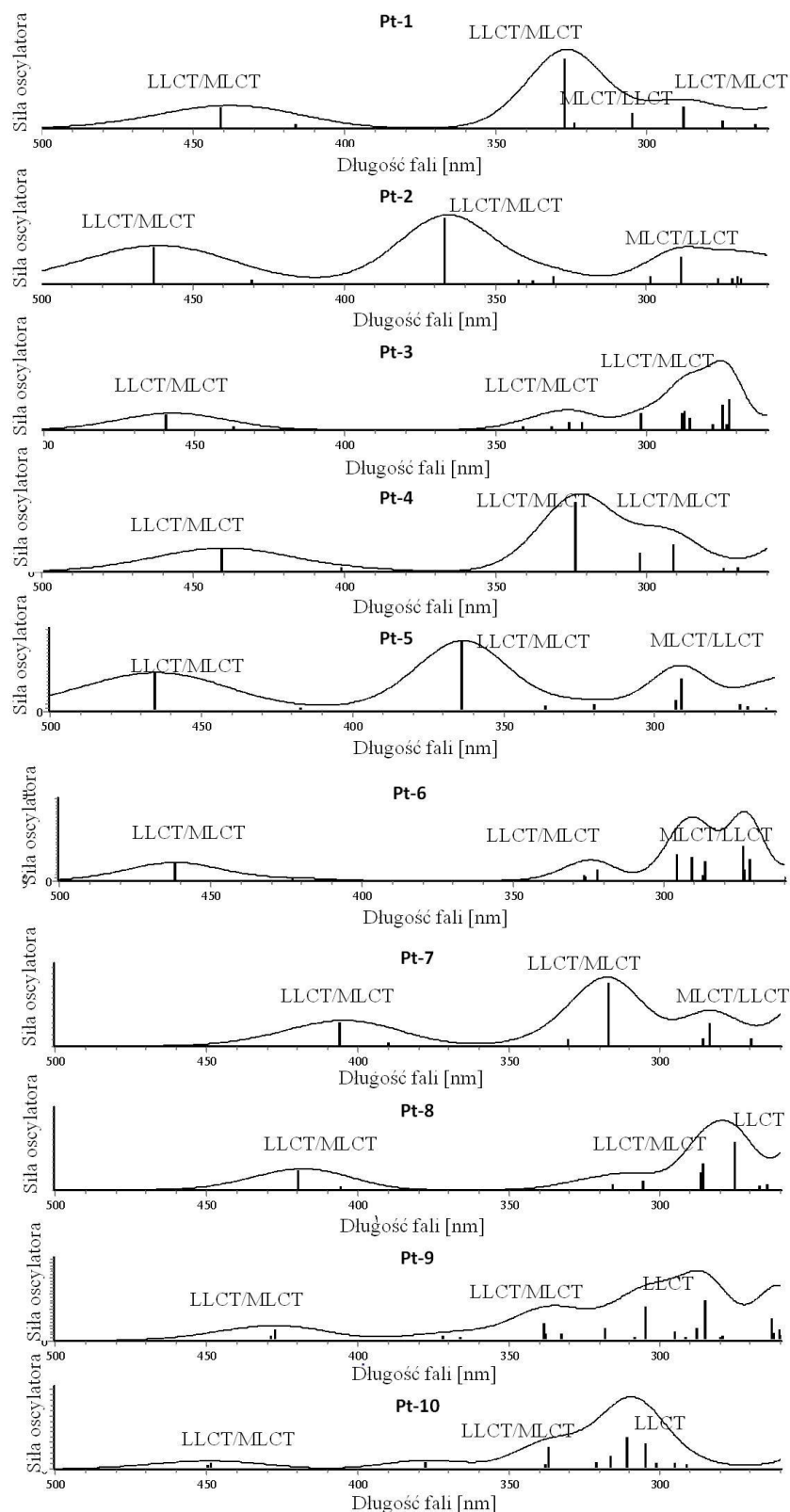
Zakres absorpcji etynyłowych kompleksów platyny **Pt-1** - **Pt-10** zmienia się w zależności od podstawników w ligandzie cyklometalującym, a dokładniej zmienia się położenie maksimum absorpcji w długofalowej części widma. Porównując kompleksy z ligandem **pir-fen** (**Pt-1** - **Pt-3**) z kompleksami zawierającymi grupy fluorowe (**pir-fen-F2** - **Pt-4** - **Pt-6**) zauważa się, że obecność grup elektronoakceptorowych powoduje hipsochromowe przesunięcie maksimum długofalowego pasma o 4 - 14 nm. W przypadku kompleksów z grupami alkoksylowymi w pozycji meta pierścienia pirydynowego (**Pt-7** i **Pt-8**) także obserwuje się hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji o 20 nm w porównaniu do widma kompleksów bez tych podstawników (**Pt-4** i **Pt-6** odpowiednio). Natomiast zmiana pierścienia pirydynowego na benzotiazolowy w etynyłowych kompleksach platyny nie powoduje zmiany położenia maksimum absorpcji pasma długofalowego (porównując kompleksy z **pir-fen-F2** i **bz-fen-F2** jako ligandami), pomimo odmiennego charakteru elektronowego ligandów.

Tabela 12. Właściwości fotofizyczne etynylowych kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10**.

Związek	Absorpcja λ_{\max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	Emisja λ_{\max} [nm]
Pt-1 [Pt(pir-fen)(flu)]	292 (17697), 305(18183), 330 (21531), 351 (11934), 440 (2757)	413, <u>490</u> , 522
Pt-2 [Pt(pir-fen)(bt)]	289 (20006) 338 (22663) 353 (23859), 367 (22515), 441 (7364)	460, <u>490</u> , 520
Pt-3 [Pt(pir-fen)(karb)]	290 (53485), 335 (13221), 369 (10738), 410 (8071), 447 (6074)	<u>490</u> , 522
Pt-4 [Pt(pir-fen-F2)(flu)]	303 (37418), 329 (48751), 345 (16772), 373 (8085), 426 (5604)	416, <u>475</u> , <u>513</u>
Pt-5 [Pt(pir-fen-F2)(bt)]	335 (25834), 349 (26423), 367 (23423), 437 (7751)	<u>470</u> , 500
Pt-6 [Pt(pir-fen-F2)(karb)]	297 (36687), 335 (10292), 349 (8759), 368 (8631), 441 (4277),	<u>472</u> , 503, 535
Pt-7 [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(flu)]	301 (48578), 327 (51165), 375 (17491), 405 (10776)	460, <u>505</u>
Pt-8 [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(karb)]	296 (68076), 330 (22482), 368 (16101), 413 (7651),	<u>465</u> , 495
Pt-9 [Pt(bz-fen-F2)(flu)]	281 (25720), 303 (23248), 316 (24553), 330 (20115), 350(20917), 427(2847)	<u>542</u> , 579
Pt-10 [Pt(bz-fen-F2)(karb)]	283 (53502), 349 (39686), 441 (6358)	<u>539</u> , 577
[Pt(pir-fen)Cl] [105]	238 (33000), 256 (25800), 277 (20400), 290 (21100), 332 (6510), 380 (8690), 401 (7010)	<u>491</u> , 524, 562
[Pt(pir-fen-F2)Cl] [56]	261(30009), 287(21800), 322(8200), 335(11100), 375(10400)	<u>471</u> , 500
[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]	291(13949), 305(11844), 348(10689), 365(13373)	<u>480</u> , 512
[Pt(bz-fen-F2)Cl]	310 (22695), 332 (21722), 381 (9109), 400 (10736)	<u>531</u> , 569
Pomiary wykonano w roztworach CH ₂ Cl ₂ o stężeniu 10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; Podkreślone wartości odnoszą się do najintensywniejszego piksu.		

Przy użyciu metody TD-DFT obliczono energię wzbudzeń i wyznaczono charakter wertykalnych, singletowych przejść elektronowych. Obliczenia wykonano dla 100 stanów wzbudzonych, których energia odpowiada zakresowi długości fal dla eksperymentalnie zmierzonych widm absorpcyjnych. W Tabeli C w materiałach dodatkowych, zamieszczono wyniki obliczeń dla wzbudzeń o największych mocach oscylatora. Na podstawie rezultatów obliczeń metodą TD-DFT eksperymentalnym pasmom absorpcyjnym przypisano odpowiednie, wzbudzenia elektronowe oraz wykonano symulację widm UV-Vis kompleksów platyny **Pt-1** - **Pt-10** (Rysunek 30).

Eksperymentalne pasmo absorpcyjne w długofalowej części widma przy 400 - 450 nm, jest pasmem powstającym w wyniku wzbudzenia elektronowego HOMO→LUMO, co odpowiada przejściu $\pi_{\text{etynyl/dPt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$, które można określić jako wzbudzenie typu LLCT/MLCT. Kolejne eksperymentalne pasmo absorpcyjne pojawia się przy około 330 - 370 nm i jest to pasmo o charakterze LLCT/MLCT/ILCT, zawierające wzbudzenia $\pi_{\text{etynyl/dPt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ oraz $\pi_{\text{etynyl/dPt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$. Obliczone widma elektronowe w zadowalający sposób pokrywają się z widmami eksperymentalnymi. Przeprowadzono również obliczenia widm elektronowych przy użyciu funkcjonału B3LYP, jednak otrzymane wyniki wykazały znaczną rozbieżność z danymi eksperymentalnymi. Można więc sugerować, że zastosowanie funkcjonału PBEh1PBE do wyznaczania energii wzbudzeń etynylowych kompleksów platyny(II) daje wyniki lepiej korelujące z danymi eksperymentalnymi niż zastosowanie funkcjonału B3LYP.



Rysunek 30. Symulacja widm UV-Vis kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** wykonane na podstawie obliczonych energii wzbudzeń stanów singletowych przy zastosowaniu metody TD-DFT/PBEh1PBE.

2.4.4 Właściwości luminescencyjne etynyłowych kompleksów platyny(II)

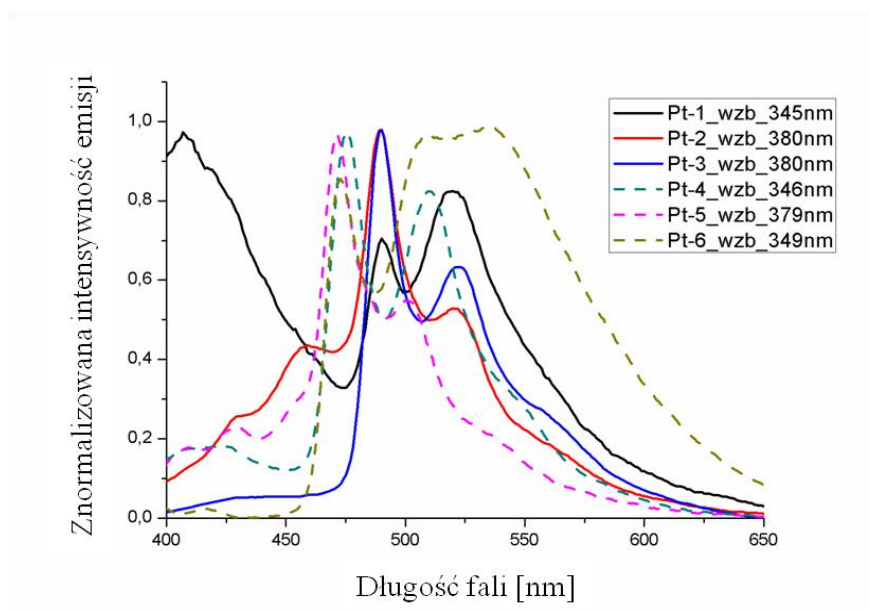
Zbadano właściwości luminescencyjne aryloetynyłowych kompleksów platyny **Pt-1** - **Pt-10**. W Tabeli 13 zaprezentowano wartości maksimów emisji, czasy życia stanów wzbudzonych i wydajności kwantowe wyznaczone dla roztworów badanych kompleksów oraz wartości maksimów emisji w ciecie stałym. Widma luminescencyjne kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** w odtlenionym roztworze CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm³) przedstawiają Rysunki 31 i 32. Wszystkie kompleksy charakteryzują się subtelną strukturą widm luminescencyjnych.

Kompleksy **Pt-1** - **Pt-10** w roztworze emitują światło w zakresie od 413 do 560 nm, a ich widma luminescencyjne mają charakter subtelny, a mianowicie pojawia się kilka maksimów emisyjnych. Etynyłowe kompleksy **Pt-1** - **Pt-3** (ligand **pir-fen**) emitują światło przy takich samych długościach fali tj. 490 i 520 nm, jak ich chlorkowy analog. Dodatkowo, dla kompleksu z motywem fluorenyloetynyłowym (**Pt-1**) pojawia się maksimum przy 413 nm, a dla kompleksu z motywem bitiofenyloetynyłowym (**Pt-2**) przy 460 nm. W porównaniu do kompleksu **[Pt(pir-fen)Cl]**, kompleksy etynyłowe mają krótsze czasy zaniku luminescencji o rząd wielkości (około 0.7 μs) oraz mniejsze wydajności kwantowe emisji, odpowiednio dla **Pt-1**, **Pt-2** i **Pt-3** $\Phi = 2.5\%$, 1.3% i 3.8% , podczas gdy wydajność kwantowa dla **[Pt(pir-fen)Cl]** wynosi $\Phi = 60\%$ [97].

Tabela 13. Właściwości luminescencyjne etynyłowych kompleksów platyny(II) **Pt-1 - Pt-10**.

Związek	Wzbudzenie λ_{wzb} [nm]	Emisja ^a λ_{max} [nm]	$\tau^{\text{a,b}}$ [μs]	$\Phi_{\text{lum}}^{\text{a,c}}$	Wzbudzenie λ_{wzb} [nm]	Emisja w ciele stałym
Pt-1 [Pt(pir-fen)(flu)]	345	413, <u>490</u> , 522	0.87	0.025	502	600
Pt-2 [Pt(pir-fen)(bt)]	380	460, <u>490</u> , 520	0.79	0.013	-	-
Pt-3 [Pt(pir-fen)(karb)]	<u>380</u>	<u>490</u> , 522	0.67	0.038	514	635
Pt-4 [Pt(pir-fen-F2)(flu)]	346	416, <u>475</u> , <u>513</u>	0.70	0.021	510	624
Pt-5 [Pt(pir-fen-F2)(bt)]	379	<u>470</u> , 500	0.62	0.009	-	-
Pt-6 [Pt(pir-fen-F2)(karb)]	349	<u>472</u> , 503, 535	1.00	0.040	469	630
Pt-7 [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(flu)]	369	460, <u>505</u>	0.36	0.098	441	595

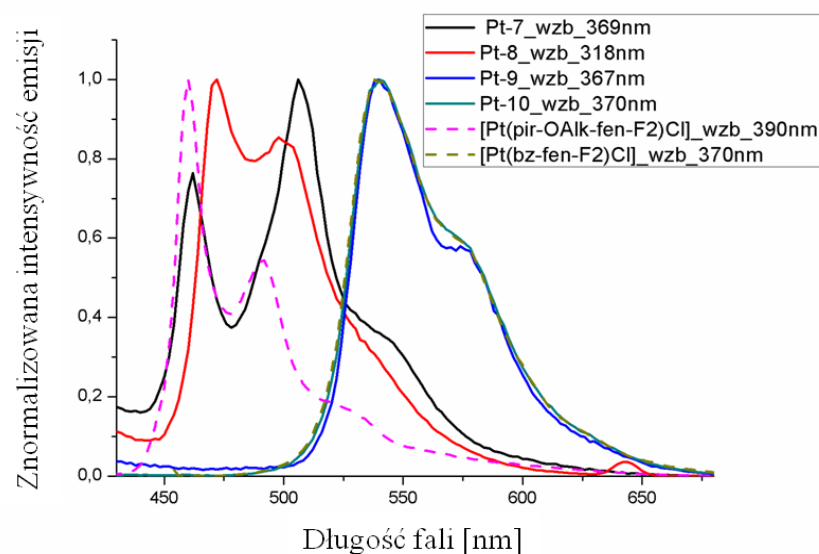
Pt-8 [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(karb)]	318	<u>465</u> , 495	0.0044	0.115	467	600
Pt-9 [Pt(bz-pir-F2)(flu)]	367	<u>542</u> , 579	0.6	0.103	484	<u>550</u> , 589
Pt-10 [Pt(bz-fen-F2)(karb)]	370	<u>539</u> , 577	0.47	0.121	498	<u>625</u>
[Pt(pir-fen)Cl] ^{d)}	380	<u>491</u> , 524, 562	7.2	0.6	-	-
[Pt(pir- fen-F2)Cl] ^{d)}	375	<u>471</u> , 500	5.8	0.6	-	-
[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]	390	<u>460</u> , 492, 524	0.37	0.084	462	575
[Pt(bz-fen-F2)Cl]	370	<u>531</u> , 569	0.80	0.209	498	631
a) Pomiary wykonano w odgazowanych roztworach CH ₂ Cl ₂ o stężeniu 10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; b) Czasy życia wyznaczono poprzez dopasowanie eksperymentalnych krzywych zaniku, gdzie $\chi \approx 1$; c) Wydajności kwantowe wyznaczono z wykorzystaniem sfery całkującej d)[105]. Podkreślone wartości odnoszą się do najintensywniejszego piku.						



Rysunek 31. Widma luminescencyjne etynyłowych kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-6**, wykonane w CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm³).

Kompleksy z podstawnikami fluorowymi (ligand **pir-fen-F2**) tj. **Pt-4**, **Pt-5** i **Pt-6** w roztworze emitują światło w zakresie od 470 do 550 nm. Oprócz dwóch maksimów przy 470 nm i 500 nm, które występują również w ich chlorkowych analogach [**Pt(pir-fen-F2)Cl**], dla kompleksu z motywem karbazyloetynyłowym (**Pt-6**) pojawia się nowe, intensywne pasmo przy 550 nm. Kompleksy te, charakteryzują się krótszymi czasami zaniku luminescencji niż ich chlorkowy analog, od 0.67 μs (dla **Pt-4**) do 1 μs dla (**Pt-6**). Wydajności kwantowe są również niższe niż dla [**Pt(pir-fen-F2)Cl**] i wynoszą one odpowiednio dla **Pt-4**, **Pt-5** i **Pt-6** $\Phi = 2.1\%$, 0.9% i 4.0% , przy wydajności kwantowej dla [**Pt(pir-fen-F2)Cl**] równej $\Phi = 60\%$ [85].

Najniższe wydajności kwantowe emisji posiadają kompleksy z ligandem (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynyłowym (**Pt-2**, **Pt-5**), które charakteryzują się bardzo słabą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, stąd w dalszej syntezie etynyłowych kompleksów platyny(II) będą otrzymywane tylko pochodne z motywem fluorenowym i karbazolowym (z grupami solubilizującymi).



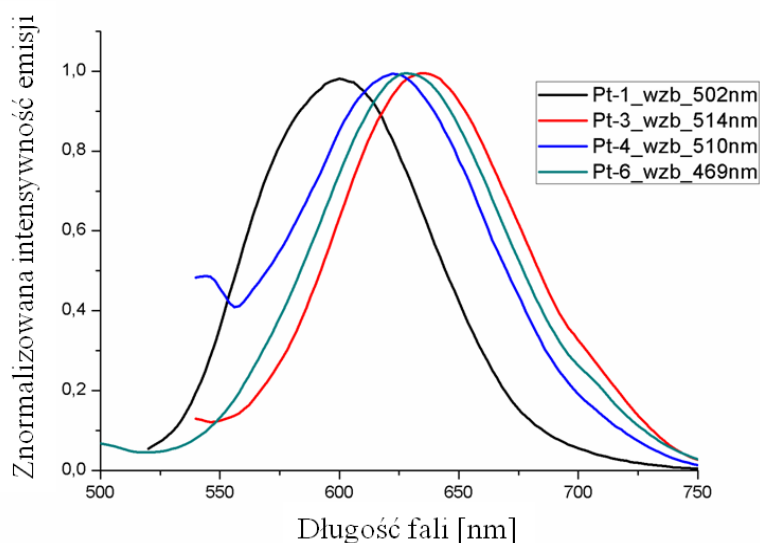
Rysunek 32. Widma luminescencyjne etynylowych kompleksów platyny(II) **Pt-7** - **Pt-10** oraz ich chlorkowych analogów - **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]** i **[Pt(bz-fen-F2)Cl]**, wykonane w CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/dm^3).

Z pośród wszystkich etynylowych kompleksów platyny(II), kompleksy **Pt-7** i **Pt-8** (z grupami alkoksylowymi) wykazują w roztworze, emisję najbardziej przesuniętą w kierunku fal krótszych. Maksima emisji pojawiają się przy około 460 i 500 nm. Tak więc, pasma emisji są przesunięte w kierunku fal krótszych w porównaniu do maksimów emisji ich chlorkowego analogu - **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]** ($\lambda_{\text{max}} = 480$ i 512 nm). Kompleks **Pt-7** - **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)(fl)]** posiada czas zaniku luminescencji $0.36 \mu\text{s}$ i wydajność kwantową 9.8%, natomiast związek **Pt-8** - **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)(karb)]** wykazuje krótszy czas zaniku - $0.0044 \mu\text{s}$, jednakże wydajność kwantową ma większą - 11.5%. Niemniej jednak, kompleksy etynylowe **Pt-7**, **Pt-8** wykazują wyższą wydajność kwantową niż ich chlorkowy analog **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]** (8.43%). Kompleksy z grupami benzotiazolowymi **Pt-9** i **Pt-10** wykazują główne pasmo emisji przy 540 nm i tzw. ramię przy 580 nm, przy czym takie same piki emisyjne obserwuje się dla ich chlorkowego analogu **[Pt(bz-fen-F2)Cl]**. Związki z ligandem **bz-fen-F2** (**Pt-9**, **Pt-10**) charakteryzują się dłuższymi czasami zaniku luminescencji i wyższymi wydajnościami kwantowymi (w porównaniu do kompleksów **Pt-7**, **Pt-8**). Kompleks **Pt-9**, **[Pt(bz-fen-F2)(fl)]** wykazuje wydajność kwantową 10.3% z czasem zaniku luminescencji równym $0.6 \mu\text{s}$, natomiast kompleks **Pt-10**, **[Pt(bz-fen-F2)(karb)]** ma czas zaniku luminescencji równy $0.47 \mu\text{s}$ i wydajność kwantową 12.1%. Jednakże, wydajności

kwantowe etynyłowych związków **Pt-9**, **Pt-10** są niższe od ich chlorkowego analogu [**Pt(bz-fen-F2)Cl**] (20.9%).

W NCN cyklometalowanych kompleksach platyny emisja zachodzi albo ze stanu wzbudzonego ^3LC , albo ze stanu o mieszanym charakterze emisji $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$ [8, 63, 83]. Subtelna struktura widm luminescencyjnych przy relatywnie krótkich czasach życia stanu wzbudzonego kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** świadczy o emisji ze stanu wzbudzonego o mieszanym charakterze $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$. Jednakże dokładniejsze określenie charakteru emisji wymaga dalszych badań.

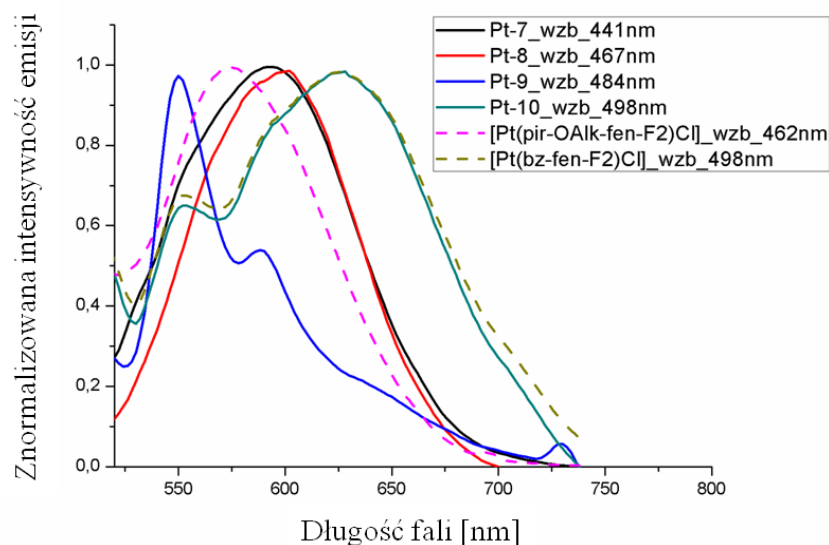
Dla kompleksów platyny(II) wyznaczone zostały również widma luminescencyjne w ciele stałym, co z punktu widzenia zastosowań praktycznych ma większe znaczenie niż widma luminescencyjne w roztworze. W ciele stałym etynyłowe kompleksy platyny(II) **Pt-1** - **Pt-6** wykazują luminescencję mocno przesuniętą w kierunku fal dłuższych w porównaniu z luminescencją w roztworze CH_2Cl_2 . Wyjątek stanowią kompleksy z ligandem bitiofen-5-yloetynyłowym (**Pt-2**, **Pt-5**), dla których następuje nieradiacyjne wygaszanie stanów wzbudzonych i związki w tej postaci nie emitują światła. Na Rysunku 33 przedstawiono widma luminescencji w ciele stałym kompleksów **Pt-1**, **Pt-3**, **Pt-4** oraz **Pt-6**, których maksima emisyjne wynoszą odpowiednio 600, 635, 624, 630 nm. Piki luminescencji w ciele stałym są przesunięte w kierunku fal dłuższych o 100 - 160 nm w stosunku do maksimów emisji w roztworze. Takie duże przesunięcie świadczy o emisji ze stanu wzbudzonego tzw. ekscimeru, który powstaje na skutek oddziaływań międzycząsteczkowych $\pi-\pi$ ligandów i oddziaływań $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ sąsiadujących ze sobą atomów centralnych [83]. Znany z literatury, kompleks platyny(II) z ligandem fenyloacetylenowym i 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylem [91] wykazuje emisję w roztworze taką samą jak kompleksy **Pt-1** - **Pt-3**, jednakże w ciele stałym emituje światło o długości fali 587 nm, czyli przy krótszej długości fali niż etynyłowe kompleksy o tym samym ligandzie NCN cyklometalującym i odmiennym ligandzie acetylenowym (**Pt-1**, **Pt-3**). Stąd można stwierdzić, że rozbudowane etynyłowe ligandy mają istotny wpływ na międzycząsteczkowe oddziaływania typu $\pi-\pi$ w ciele stałym i zarazem wpływają na długość fali luminescencji kompleksu.



Rysunek 33. Widma luminescencyjne w ciele stałym etynylowych kompleksów platyny(II) - **Pt-1, Pt-3, Pt-4 i Pt-6**.

Etynylowe NCN cyklometalowane kompleksy **Pt-7 - Pt-10** wykazują emisję w ciele stałym w zakresie od 550 do 630 nm (Rysunek 34). Związki **Pt-7, Pt-8 i Pt-10**, tak samo jak poprzednie kompleksy, charakteryzują się szerokim pasmem emisji, przesuniętym o około 100 - 130 nm w kierunku fal dłuższych w stosunku do maksimów emisji w roztworze, czyli podobnie, emisja zachodzi najprawdopodobniej ze stanu wzbudzonego ekscimeru. Odminną sytuację zaobserwowano dla kompleksu **Pt-9, [Pt(bz-fen-F2)(flu)]**, gdzie widmo emisji w ciele stałym ma charakter subtelny, z maksimami przy 550 i 590 nm, co odpowiada strukturze widma emisyjnego w roztworze CH_2Cl_2 . Można więc stwierdzić, że dla kompleksu **Pt-9** nie dochodzi do tworzenia się ekscimeru, a emisja w tym przypadku zachodzi z monomolekularnego stanu wzbudzonego.

Występowanie emisji stanu wzbudzonego ekscimeru niejednokrotnie odnotowuje się w literaturze dla NCN cyklometalowanych chlorkowych kompleksów platyny(II) [71, 83]. Z wyników niniejszej rozprawy wynika, że obecność rozbudowanych etynylowych ligandów w NCN cyklometalowanych kompleksach platyny(II) nie przeszkadza w samoorganizacji cząsteczek i tworzeniu oddziaływań π - π ligandów i $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}$, co prowadzi do znacznej zmiany barwy emisji.



Rysunek 34. Widma luminescencyjne w ciele stałym kompleksów platyny(II) **Pt-7** - **Pt-10**, **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]** oraz **[Pt(bz-fen-F2)Cl]**.

Przy współpracy z Panią prof. E. Schab-Balcerzak z CMPiW w Zabrzu i Panem prof. S. Maćkowskim z UMK w Toruniu, związki **Pt-1** - **Pt-6** zostały przebadane jako potencjalne materiały aktywne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Dla czterech z nich tj. **Pt-1**, **Pt-3**, **Pt-4** i **Pt-6** skonstruowano diody elektroluminescencyjne. Urządzenia zostały skonstruowane z następujących warstw: ITO/PEDOT:PSS/**kompleks**/Al i ITO/PE-DOT:PSS/**kompleks**:PVK/Al, po czym określono ich charakterystykę prądowo-napięciową i właściwości elektroluminescencyjne. Więcej szczegółów znajduje się w publikacji, której jestem głównym autorem [144].

Podsumowanie rozdziału

W niniejszej dysertacji otrzymano 10 nowych, aryloetynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny(II), gdzie ligandami NCN cyklometalującymi były 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-fen-F2**), 2,4-di-fluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-OAlk-fen-F2**) oraz 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenyl (**bz-fen-F2**), a ligandami acetylidenowymi były

(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynyl (**bt**), (9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynyl (**fl**) oraz (N-butylokarbazol-3-ylo)etynyl (**kb**). Etynylowe kompleksy platyny(II) otrzymano z chlorkowych NCN cyklometalowanych kompleksów - z wydajnościami od 58 do 90%. Z kolei docelowe, aryloetynylowe kompleksy platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10** otrzymano z wydajnościami od 18 do 72%. Aryloetynylowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10** absorbują światło w zakresie od 280 do 440 nm. Wyniki obliczeń bardzo dobrze korelowały z danymi eksperymentalnymi - w zakresie teoretycznie wyznaczonych, singletowych wzbudzeń wertykalnych. Orbitale HOMO o charakterze π/d kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** zlokalizowane są głównie na ligandzie etynylowym i atomie platyny, natomiast orbitale π^* LUMO zlokalizowane są przede wszystkim na ligandzie NCN cyklometalującym. Otrzymane etynylowe kompleksy charakteryzują się emisją w zakresie od 413 do 580 nm, czyli od barwy niebieskiej poprzez zieloną do żółtej, w zależności od charakteru podstawników w pierścieniach liganda NCN cyklometalującego. Obecność podstawników fluorkowych (elektronoakceptorowych) w pierścieniu fenyłowym w pozycjach meta do wiązania Pt-C, powoduje hipsochromowe przesuwanie się maksimum emisji o około 20 nm. Także hipsochromowe przesunięcie maksimów emisji (o około 15 nm) zaobserwowano dla kompleksów z podstawnikami alkoksylowymi (elektronodonorowymi) w pierścieniach pirydynowych liganda NCN cyklometalującego, w pozycjach para do wiązania Pt-N. Z kolei obecność fragmentów benzotiazolowych w ligandzie cyklometalującym w etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksach Pt(II), powoduje batochromowe przesuwanie się maksimów emisji o około 70 nm (**Pt-9**, **Pt-10**). Wyznaczone czasy zaniku luminescencji dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** wahają się od 0.0044 μ s do 1 μ s. Najkrótsze czasy życia stanów wzbudzonych odnotowano dla związków z ligandem pirydynowym z grupami alkoksylowymi (**pir-OAlk-fen-F2**) - **Pt-7** i **Pt-8**. Wydajności kwantowe etynylowych kompleksów platyny wahały się od 1.3 do 12.1%, gdzie kompleksy z ligandem **bz-fen-F2** (**Pt-9**, **Pt-10**) charakteryzują się największą wydajnością kwantową luminescencji. Subtelna struktura widm luminescencyjnych, przy zróżnicowanych czasach życia stanów wzbudzonych kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** świadczy o emisji z mieszanego stanu wzbudzonego $^3LC/^3MLCT$. W ciele stałym etynylowe kompleksy platyny(II) (wszystkie oprócz **Pt-9**) emitują światło w zakresie od 590 do 630 nm, co odpowiada światłu o barwie pomarańczowej i czerwonej, emisja ta zachodzi ze stanu wzbudzonego tzw. ekscimeru. Z kolei związek **Pt-9**, **[Pt(bz-fen-F2)(flu)]** emituje światło o takiej samej długości fali w ciele stałym jak i w roztworze. Obecność obu tych ligandów w strukturze kompleksu uniemożliwia oddziaływania $\pi-\pi$ ligandów jak i $Pt \cdots Pt$

sąsiadujących ze sobą cząsteczek, jednakże dogłębna analiza tego zagadnienia nie jest możliwa bez struktury krystalograficznej, której niestety nie udało się otrzymać.

3. Część eksperymentalna

3.1 Odczynniki i aparatura stosowana w badaniach

3.1.1 Zastosowane odczynniki

W niniejszej dysertacji korzystano z dostępnych handlowo odczynników następujących firm: Combi Blocks, Fluorochem, Sigma-Aldrich, Acros, Fluka, CHEMPUR. Handlowymi reagentami były $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, acetyloaceton, kwas 2-pirydyno-karboksylowy, 2,2'-bipirydyna, 1,10-fenantrolina, alkohol neopentylowy, NaH (60% dyspersja w oleju mineralnym), 2,2'-bitiofen, n-BuLi (roztwór 1.6 M w heksanie), jod, trimetylosililoacetylen (TMSA), fluoren, kwas nadjodowy, n-bromobutan, karbazol, jodek tetrabutylamonowy, bromek tetrabutylamonowy, N-sukcynimid, 2-fenylpirydyna, AgOTf , NaOH, KOH, H_2SO_4 , CH_3COOH , 1,3-dibromobenzen, 2,4-difluoro-1,5-dibromobenzen, 2-bromopirydyna, 2-bromobenzotiazol, 2-bromo-6-metoksybenzotiazol, 4,4',4'',5,5',5'',5'-oktametylo-2,2'-bi-(1,3,2)-dioksaboronianian, $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$, KOAc, NH_4PF_6 , bezw. MgSO_4 , 2-EtOEtOH, toluen, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH, EtOH, Et_2O , heksan, AcOEt, DMSO. Żel krzemionkowy 60, Al_2O_3 , płytki TLC krzemionkowe 60 F254, płytki TLC z naniesionym Al_2O_3 60 F254 - firma Merck.

3.1.2 Charakterystyka pomiarów spektroskopowych

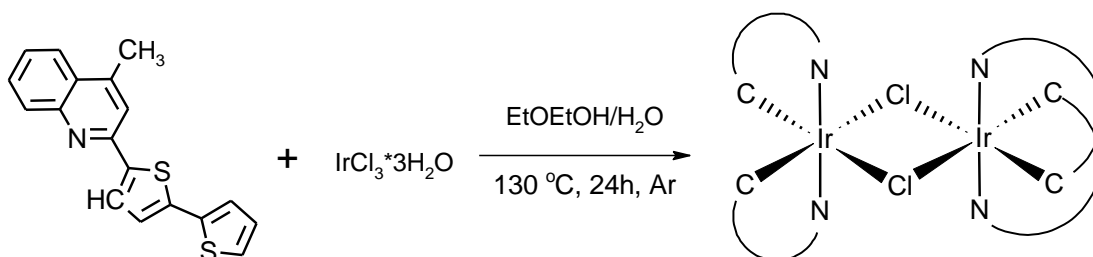
Widma NMR sporządzone zostały za pomocą aparatu Bruker Avance 400 MHz i 500 MHz, w temperaturze pokojowej, w deuterowanych rozpuszczalnikach tj. CDCl_3 i DMSO- d_6 . Wysoko rozdzielcza analiza spektrometrii mas została wykonana za pomocą aparatu Waters Xevo G2 Q-TOF, metodą wzbudzenia była jonizacja poprzez elektrorozpylanie (ESI). Pomiary UV-Vis zostały wykonane na spektrofotometrze Hewlett Packard model 8453. Pomiary luminescencyjne zostały wykonane na spektrofotometrze FLS-980 w temperaturze pokojowej, używając 450 W lampy Xe jako źródła światła. Wydajności kwantowe fluorescencji zostały wyznaczone w temperaturze pokojowej, używając sfery integrującej z odpowiednim rozpuszczalnikiem jako tło. Pomiary zaniku luminescencji zostały wykonane za pomocą czasowo skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu na aparacie FLS-980.

3.1.3 Obliczenia kwantowochemiczne

W niniejszej dysertacji dla badanych związków wykonano obliczenia kwantowochemiczne metodami DFT i TD-DFT [129]. Wszystkie obliczenia kwantowochemiczne zostały wykonane za pomocą programu Gaussian09 [130]. W obliczeniach dla kompleksów irydu(III) oraz platyny(II) zastosowano odpowiednio funkcjonal hybrydowy hybrydowy B3LYP [131, 132] i PBEh1PBE [133]. Dla atomów węgla, wodoru, tlenu, siarki, azotu w obliczeniach stosowano bazę funkcyjną 6-31G. W przypadku atomów irydu i platyny użyto bazy funkcyjne mwb60 z odpowiednim pseudopotencjałem ECP (Effective Core Potential) [134]. Dla wszystkich badanych kompleksów wykonano optymalizację geometrii niskospinowego stanu podstawowego. Związki oktaedryczne o konfiguracji elektronowej d^6 i d^8 w polu silnych ligandów występują wyłącznie w stanach niskospinowych [135]. Dla zoptymalizowanych geometrii stanu podstawowego obliczono wertykalne, singletowe przejścia elektronowe. Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone z uwzględnieniem efektu rozpuszczalnika, stosując model PCM (Polarizable Continuum Model) i CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnikiem [136]. Wizualizacja konturów orbitali molekularnych została przeprowadzona z wykorzystaniem programu Chemcraft [137]. Udziały procentowe orbitali poszczególnych fragmentów cząsteczki w orbitalach HOMO i LUMO oraz symulację widm elektronowych wykonano przy użyciu programu Chemission [138].

3.2 Otrzymywanie bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Otrzymywanie di- μ -chloro-tetrakis[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliniano- N,C^4)]diirydu(III)

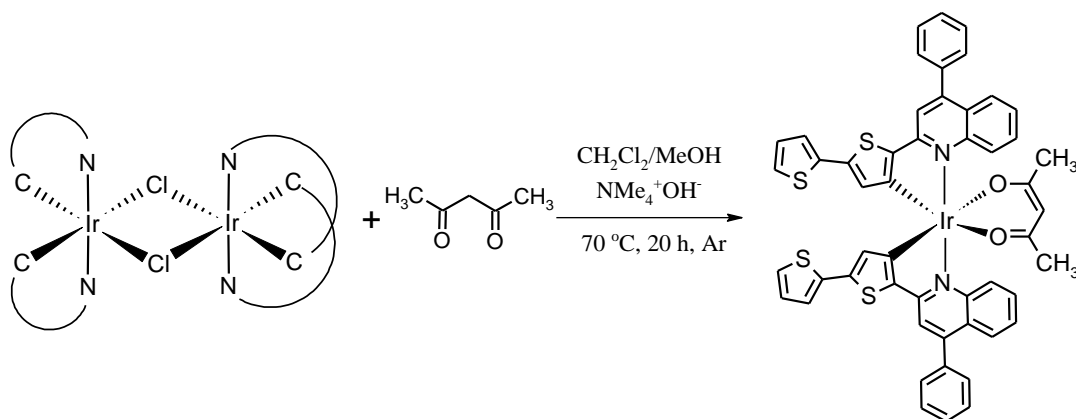


Do kolby okrągłodennej odważono 163 mg (0.46 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz 300 mg (0.976 mmol) 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylochinoliny (**q-bt-Me**). Dodano 20 ml mieszaniny 2-MeOEtOH/ H_2O (3:1) i mieszano przez 30 minut, w temperaturze pokojowej, przy stałym przepływie argonu, w celu odpowietrzenia. Następnie mieszaninę ogrzewano w temperaturze

130 °C, przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury otoczenia, dodano 20 ml H₂O. Wytrącony osad odsączono, przemyto 10 ml H₂O oraz 20 ml heksanu i wysuszono za pomocą pompy próżniowej. Następnie, surowy produkt krystalizowano z mieszaniny CH₂Cl₂/heksan, poprzez powolne odparowywanie rozpuszczalników (głównie CH₂Cl₂) na próżniowej wyparce rotacyjnej, w temperaturze 40 °C (ciśnienie 600 mmHg). Wytrącony produkt odsączono, przemyto 30 ml heksanu i suszono pod próżną uzyskując 254 mg (0.09 mmol) czerwonego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 39%.

Synteza di-μ-chloro-tetrakis[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylocholiniano-N,C⁴]]diirydu(III) była prowadzona analogicznie jak powyższa. Wydajność reakcji wyniosła 30%.

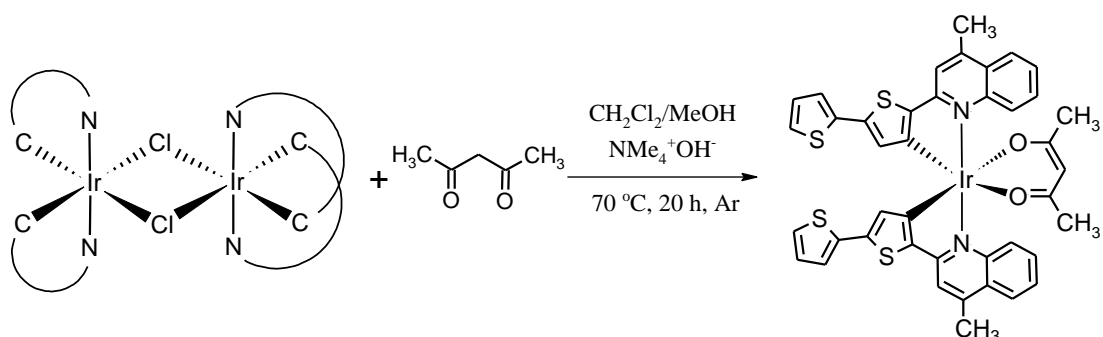
Otrzymywanie bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylocholiniano-C⁴,N)(2,4-pentanodioniano-O²,O⁴)irydu(III) - [Ir(q-bt-Ph)₂(acac)] - (I)



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie umieszczono 520 mg (0.27 mmol) dimeru [Ir₂(q-bt-Ph)₄Cl₂] w 25 ml mieszaniny CH₂Cl₂/MeOH (1:1), następnie dodano 100 μl (0.946 mmol) pentano-2,4-dionu (Hacac) i 3.4 ml wodorotlenku tetrametyloamoniowego (25% roztwór w metanolu). Całość ogrzewano w temperaturze 70 °C (przy stałym przepływie gazu obojętnego), przez 20 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej, rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt rozpuszczono w CH₂Cl₂ i przemywano wodą (3 x 15 ml), warstwę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO₄. Produkt wytrącano z mieszaniny CH₂Cl₂/MeOH poprzez powolne odparowywanie na wyparce rotacyjnej, w temperaturze 40 °C, przy ciśnieniu 600 Tr. Następnie przesączono i przemyto metanolem oraz suszono na pompie próżniowej, otrzymując ciemno pomarańczowe ciało stałe - [Ir(q-bt-Ph)₂(acac)], 106 mg, (0.103 mmol), co stanowi 19% wydajności teoretycznej. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H⁸_{quin}), 7.81 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, H⁷_{quin}), 7.75 (m, 2H),

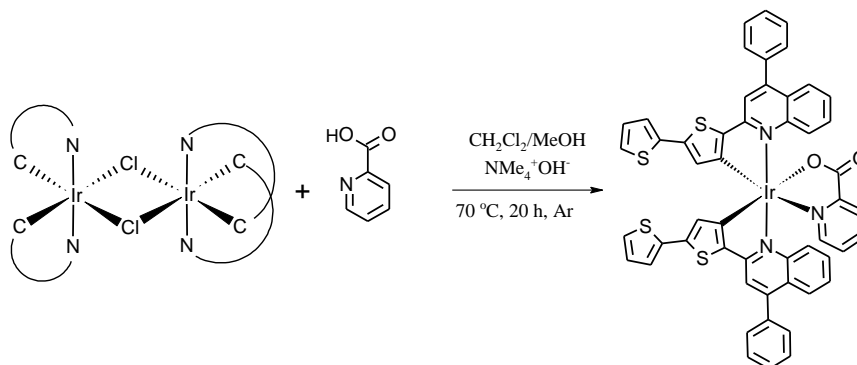
7.74 (s, 2H, H³_{quin}), 7.69 - 7.64 (m, 4H), 7.61 (dd, *J* = 9.7, 7.2 Hz, 6H), 7.51 - 7.45 (m, 2H, H⁶_{quin}), 7.40 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H^{3'}_{bt}), 7.13 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H, H^{5'}_{bt}), 6.97 (dd, *J* = 4.9, 3.8 Hz, 2H, H^{4'}_{bt}), 6.34 (s, 2H, H³_{bt}), 4.95 (s, 1H, -CH-), 1.64 (s, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ 185.45 (-C=O), 164.88, 154.39, 150.43, 149.82, 140.75, 139.08, 136.51, 136.31, 136.05, 130.97, 130.47, 129.82, 129.73, 129.18, 128.88, 128.83, 128.62, 128.42, 126.23, 124.84, 124.44, 123.81, 116.71, 101.05 (-CH- acac), 27.94 (-CH₃). HRMS: C₅₁H₃₅IrN₂O₂S₄ [M⁺] obl.: 1028.1211, wyzn.: 1028.1199.

Otrzymywanie bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliniano-C⁴,N)(2,4-pentanodioniano-O²,O⁴)irydu(III) - [Ir(q-bt-Me)₂(acac)] - (2)



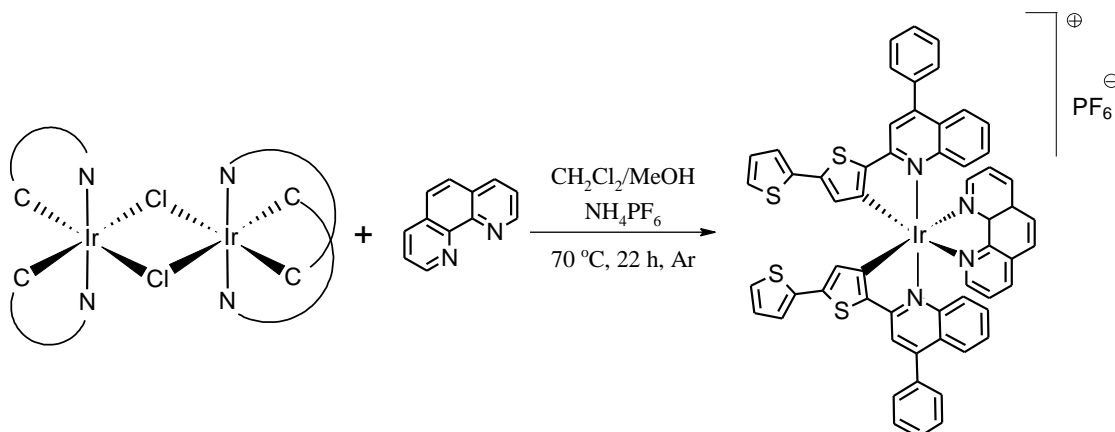
Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu [Ir(q-bt-Ph)₂(acac)]; substratem irydowym był odpowiedni dimer. Otrzymano ciemno pomarańczowe ciało stałe - [Ir(q-bt-Me)₂(acac)] (64 mg, 0.071 mmol), wydajność 35%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.35 (m, 2H, H⁸_{quin}), 7.88 (m, 2H, H⁷_{quin}), 7.51 (s, 2H, H³_{quin}), 7.44 (m, 4H, H^{5,6}_{quin}), 7.06 (dd, *J* = 4.8, 1.2 Hz, 2H, H^{3'}_{bt}), 7.02 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 2H, H^{5'}_{bt}), 6.87 (dd, *J* = 5.2, 4.0 Hz, 2H, H^{4'}_{bt}), 6.37 (s, 2H, H³_{quin}), 4.82 (s, 1H, -CH-), 2.87 (s, 6H, -CH₃ quin), 1.62 (s, 6H, -CH₃ acac). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 185.47(-C=O), 165.63, 154.43, 149.78, 146.28, 140.83, 139.64, 137.88, 131.41, 130.36, 127.53, 125.79, 125.38, 124.42, 123.98, 123.87, 117.50, 100.70 (-CH- acac), 28.24(-CH₃ acac), 19.02(-CH₃ quin). HRMS: C₄₁H₃₁IrN₂O₂S₄ [M⁺] obl.: 904.0898, wyzn.: 904.0892.

Otrzymywanie bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylochinoliniano- C^4,N)(pirydyn-2-karboksylano- N,O)irydu(III) - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{pic})]$ - (3)



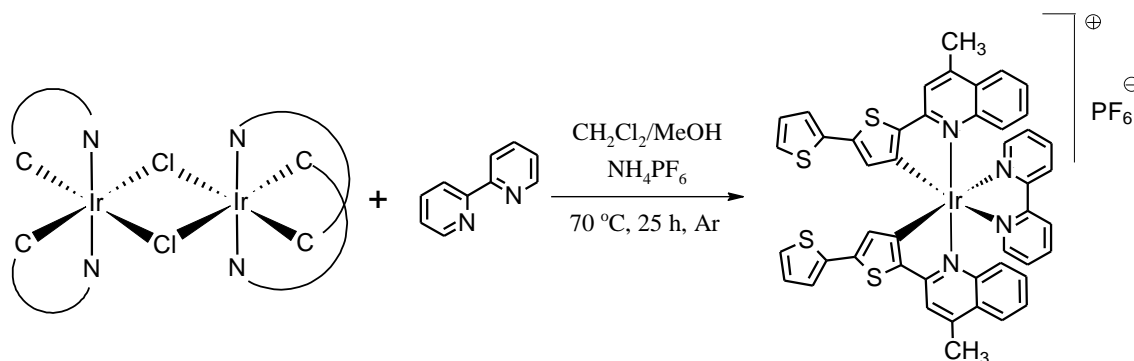
Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{acac})]$, używając odpowiedniego dimeru liganda pomocniczego. Otrzymano ciemno pomarańczowe ciało stałe - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{pic})]$ (31.5 mg; 0.029 mmol), wydajność = 61%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.79 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.75 (dd, J = 8.9, 3.3 Hz, 3H), 7.66 (s, 2H), 7.64 - 7.60 (m, 8H), 7.59 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 7.58 - 7.55 (m, 3H), 7.45 (dd, J = 12.1, 5.3 Hz, 2H), 7.37 - 7.32 (m, 2H), 7.23 - 7.19 (m, 1H), 7.18 (dd, J = 7.3, 4.0 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.98 - 6.94 (m, 1H), 6.89 (dt, J = 15.7, 5.9 Hz, 2H), 6.81 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 172.25, 165.89, 164.25, 154.85, 154.70, 152.73, 151.09, 151.04, 149.68, 148.83, 146.92, 143.07, 142.12, 141.08, 138.58, 137.84, 137.53, 137.25, 137.21, 137.20, 132.01, 131.22, 130.50, 129.72, 129.69, 129.05, 128.91, 128.76, 128.74, 127.89, 127.82, 127.69, 127.50, 127.36, 126.19, 126.10, 125.53, 125.44, 125.38, 124.87, 124.75, 124.54, 124.41, 123.75, 117.79, 116.74. $[\text{M}+\text{Na}]$ obl.: 1074.0904, wyzn.: 1074.0907.

Otrzymywanie heksafluorofosforanu [(1,10-fenantrolina- N,N)-bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylochinoliniano- C^4,N)irydu(III)] - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{phen})]\text{PF}_6$ - (4)



Do kolby dwuszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler odważono 395 mg (0.205 mmol) dimeru chlorkowego irydu(III), tj. $[\text{Ir}_2(\text{q-bt-Ph})_4\text{Cl}_2]$ oraz 92 mg (0.511 mmol) 1,10-fenantroliny. Następnie dodano 20 ml mieszaniny $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1) i ogrzewano w temperaturze 70 °C, w atmosferze gazu obojętnego, przez 17 h. Po tym czasie dodano 334 mg (2,05 mmol) NH_4PF_6 w 10 ml MeOH i ogrzewano dodatkowo przez 5 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt rozpuszczono w CH_2Cl_2 i odsączono od nieorganicznego osadu. Przesącz zateżano na wyparce rotacyjnej do małej objętości, po czym produkt wytrącono poprzez dodanie eteru dietylowego. Otrzymano ciemno czerwone ciało stałe - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{phen})]\text{PF}_6$ (179 mg; 0.143 mmol) z wydajnością 35%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.83 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H^8_{quin}), 8.68 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H^2_{phen}), 8.19 (s, 2H), 8.16 (m, 2H), 7.90 (s, 2H, H^3_{quin}), 7.59 (m, 12H, H^5_{quin} , Ph), 7.49 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H^4_{phen}), 7.30 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H, H^5_{phen}), 7.23 - 7.15 (m, 2H, $\text{H}^{3'}_{\text{bt}}$), 7.06 (m, 4H, $\text{H}^{5'}_{\text{bt}}$, H^6_{quin}), 6.86 (m, 2H, $\text{H}^{4'}_{\text{bt}}$), 6.60 (s, 2H, $\text{H}^{3'}_{\text{bt}}$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 164.69, 155.79, 152.36, 149.07, 148.76, 147.19, 144.34, 140.10, 136.57, 136.23, 131.66, 131.35, 130.09, 129.71, 129.65, 129.61, 129.52, 129.02, 128.98, 128.10, 127.64, 127.62, 127.10, 126.02, 125.91, 125.41, 124.79, 122.71, 117.71. HRMS: $\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{IrN}_4\text{PS}_4$ [M^+] obl. 1109.1452, wyzn.: 1109.1447.

Otrzymywanie heksafluorofosforanu [(2,2'-bipirydyna- N,N)-bis(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliniano- C^4,N)irydu(III)] - $[\text{Ir}(\text{q-bt-Me})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ - (5)

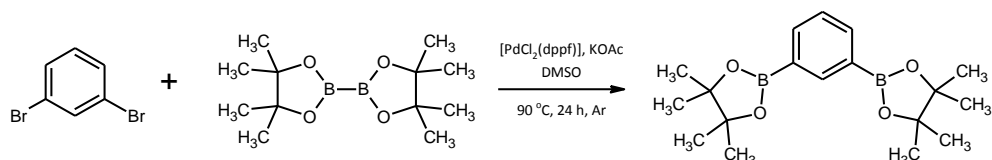


Do kolby dwuszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler odważono 52 mg (0.033 mmol) dimerycznego prekursora tj. $[\text{Ir}_2(\text{q-bt-Me})_4\text{Cl}_2]$ oraz 11 mg (0.73 mmol) 2,2'-bipirydyny, po czym dodano 12 ml mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2:1). Całość mieszano w temperaturze 70 °C, w atmosferze gazu obojętnego, przez 20 h. Następnie dodano 50 mg (0.3 mmol) NH_4PF_6 w 6 ml MeOH i ogrzewano dodatkowo przez 5 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej, rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt

rozpuszczono w CH_2Cl_2 i odsączono od nieorganicznego osadu. Następnie surowy produkt krystalizowano z mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, poprzez powolne odparowywanie rozpuszczalników (głównie CH_2Cl_2) na próżniowej wyparce rotacyjnej, w temperaturze 40°C , przy ciśnieniu 500 Torr. Wytrącony produkt odsączono, przemyto etanolem i suszono pod próżnią, uzyskując pomarańczowe ciało stałe $[\text{Ir}(\text{q-bt-Me})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (45 mg, 0.041 mmol). Wydajność 62%. ^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H^8_{quin}), 8.48 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H^6_{bpy}), 8.19 (m, 2H, H^7_{quin}), 7.99 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 2H, H^5_{quin}), 7.90 (s, 2H, H^3_{quin}), 7.83 - 7.75 (m, 2H, H^5_{bpy}), 7.42 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 2H, H^4_{bpy}), 7.40 (dd, $J = 5.2, 1.2$ Hz, 2H, $\text{H}^{3'}_{\text{bt}}$), 7.25 (dd, $J = 8.8, 0.8$ Hz, 2H, H^3_{bpy}), 7.20 (dd, $J = 4.0, 1.2$ Hz, 2H, $\text{H}^{5'}_{\text{bt}}$), 7.10 (m, 2H, H^6_{quin}), 7.02 (dd, $J = 5.2, 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}^{4'}_{\text{bt}}$), 6.54 (s, 2H, H^3_{bt}), 2.96 (s, 6H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 164.52, 156.56, 155.72, 149.99, 148.73, 147.56, 143.54, 140.56, 139.76, 136.05, 131.39, 129.28, 129.24, 129.06, 127.34, 126.31, 126.29, 126.06, 126.03, 124.82, 123.16, 118.70, 18.81 ($-\text{CH}_3$ quin). HRMS: $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{IrN}_4\text{S}_4[\text{M}^+]$ obl.: 961.1139, wyzn.: 961.1156.

3.3 Otrzymywanie prekursorów ligandów NCN cyklometalujących

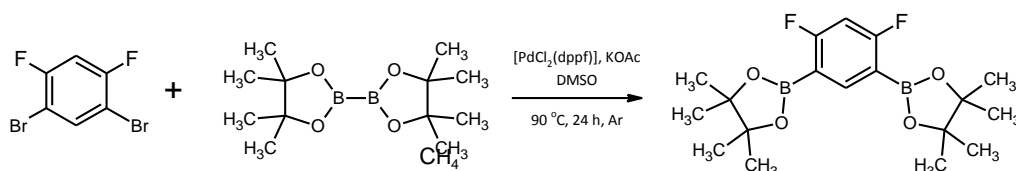
Otrzymywanie 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-yl)benzenu



W kolbie okrągłodennej o pojemności 150 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz bubbler, umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, odważono 2 g (8.48 mmol) 1,3-dibromobenzenu, 4.80 g (18.44 mmol) 4,4,4',4',5,5,5',5'-oktametylo-2,2'-bi-(1,3,2)-dioksaboronianianu oraz 5.48 g (55.96 mmol) KOAc. Całość nasycano argonem przez 5 minut, następnie dodano 587 g (6% mol) $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$. Do powstałej mieszaniny dodano 100 ml 1,4-dioksanu i nasycano ją argonem przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Reakcję prowadzono przez 24 h (w stale przepływającym argonie), w temperaturze 90°C . Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej, rozpuszczono ją w CHCl_3 i ekstrahowano wodą. Fazę organiczną wysuszono za pomocą środka suszącego (MgSO_4), odparowano lotne frakcje na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na SiO_2 , stosując jako eluent mieszaninę heksan:octan etylu (1:9). Otrzymano 2.37 g (7.21 mmol) białego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):

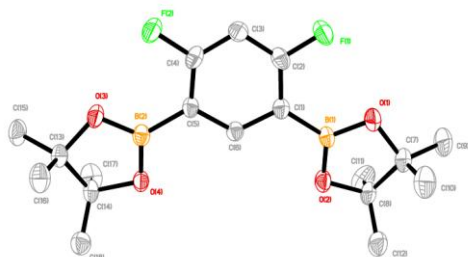
δ 8.31 (s, 1 H), 7.90 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 1.34 (s, 24 H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 141.4, 137.8, 127.2, 83.9, 25.0. Przepis zgodnie z patentem US2012/226046 A1 [139].

Otrzymywanie 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu



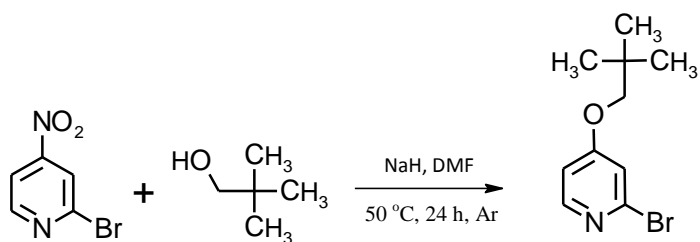
W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz bubbler, umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, odważono 5.32 g (19.63 mmol) 1,5-dibromo-2,4-difluorobenzenu, 10.46 g (41.22 mmol) 4,4,4',4',5,5,5',5'-oktametylo-2,2'-bi-(1,3,2)-dioksaboronianianu oraz 11.54 g (117 mmol) KOAc. Całość nasycano argonem przez 5 minut, a następnie dodano 1.17 g (6% mol) $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$. Mieszaninę rozpuszczono w 80 ml DMSO i nasycano argonem przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Reakcję prowadzono przez 24 godziny, w temperaturze 90 °C. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej, całość rozpuszczono w CHCl_3 i ekstrahowano wodą. Fazę organiczną wysuszono za pomocą środka suszącego (MgSO_4). Po usunięciu z roztworu lotnych frakcji na próżniowej wyparce rotacyjnej, surowy produkt oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej używając jako eluentu CHCl_3 (fazą stacjonarną był SiO_2). Otrzymano 3.85 g (10.50 mmol) 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu. Wydajność reakcji wyniosła 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H),

6.72 (t, $J = 9.7$ Hz, 1H), 1.35 (s, 24H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 171.56 (d, C2), 169.02(d, C1), 145.86(t, C6), 103.43(t, C3), 83.86 (O-C-CH₃), 24.82(O-C-CH₃).



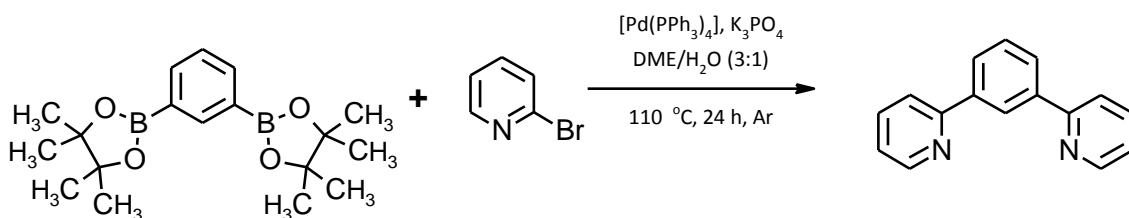
Rysunek ORTEP struktury krystalograficznej estru pinakolowego kwasu 1,5-difluorofenylo-2,4-diboronowego.

Otrzymywanie 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny



W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w septum, chłodnicę zwrotną oraz bubbler, umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu umieszczono 2.48 g (62.06 mmol) NaH (60% zawiesina w oleju mineralnym), po czym dodano 50 ml suszonego DMF. Całość mieszano (przepuszczając stale argon) przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Następnie przez septum powoli wstrzyknięto roztwór alkoholu neopentylowego (4.25 g; 48.27 mmol) w suchym DMF (30 ml). Powstałą mieszaninę ogrzewano w temperaturze 35 °C, przez 2 h, po czym wprowadzono (przez septum) roztwór 7 g (34.48 mmol) 2-bromo-4-nitropirydyny w 30 ml suszonego DMF. Całość ogrzewano przez 4 h, w temperaturze 50 °C, a następnie mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 16 h. Po tym czasie, mieszaninę rozpuszczono w CHCl₃, a powstały roztwór przemywano wodą (3 x 50 ml). Fazę organiczną wysuszono za pomocą środka suszącego (MgSO₄), a następnie odparowano z niej lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂), przy czym eluentem była mieszanina heksan:octan etylu (10:1). Otrzymano 4 g (16.59 mmol) produktu co oznacza, że wydajność reakcji wyniosła 48%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.78 (dd, *J* = 5.8, 2.3 Hz, 1H), 3.63 (s, 2H), 1.03 (s, 10H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 166.64, 150.55, 142.96, 113.69, 110.54, 78.14, 31.80, 26.42. HRMS [M+H]⁺ obl. = 244.0337; wyznaczone = 244.0336

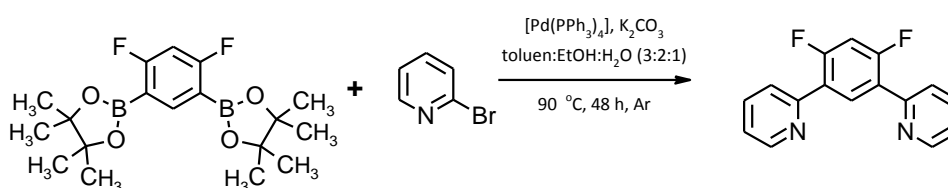
Otrzymywanie 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu - *pir-fen*



Do kolby dwuszyjnej, o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler, umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu odważono: 1 g (3.33 mmol) 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu, 5.25 g (19.74 mmol, 6.5 eq.)

K₃PO₄*3H₂O oraz 0.28 g (0.24 mmol), tj. 7 mol% [Pd(PPh₃)₄]. Stałe substraty przemywano argonem przez 5 minut po czym dodano 0.66 ml (1.09 g; 6.99 mmol) 2-bromopirydyny oraz 32 ml mieszaniny DME/H₂O, w stosunku objętościowym 3:1 i mieszaninę argonowano przez 20 minut. Rozpoczęto ogrzewanie, reakcję prowadzono w temperaturze 110 °C, przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej surowy produkt wymyto za pomocą CHCl₃. Fazę organiczną ekstrahowano wodą (3 x 50 ml), następnie wysuszono za pomocą środka suszącego (MgSO₄) i odsączono od niego. Przesącz zateżano na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂), przy czym eluentem była mieszanina heksan:octan etylu 1:1. Otrzymano 0.46 g produktu, w postaci białego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 60%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.79 - 8.70 (dd, J = 4.8, 1.0 Hz, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.08 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.67 - 7.58 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.33 - 7.17 (m, 2H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [97].

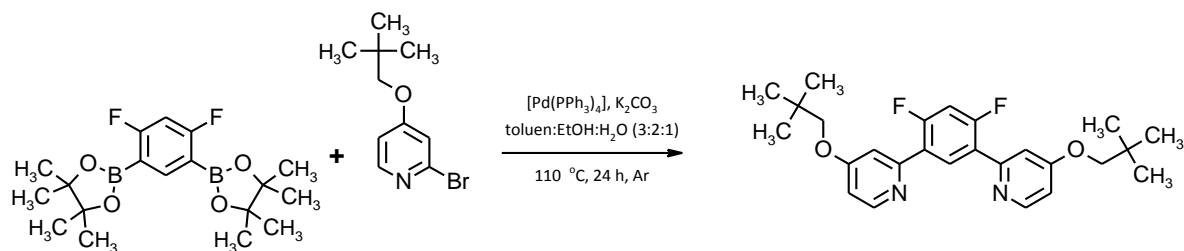
*Otrzymywanie 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu - **pir-fen-F2***



Do dwuszyjnej, okrągłodennej kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler wprowadzono 3 g (8.19 mmol) 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu, 5.65 g (40.95 mmol) K₂CO₃ oraz 1.71 ml (18.03 mmol) 2-bromopirydyny. Całość nasycano argonem przez 5 minut, po czym dodano 0.76 g (0.65 mmol, 8% mol) [Pd(PPh₃)₄]. Następnie do kolby dodano nasyconą argonem mieszaninę rozpuszczalników toluen:EtOH:H₂O, w stosunku objętościowym 3:2:1 (24 ml, 16 ml, 8 ml). Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej argonem (w temperaturze pokojowej, przez 30 minut) rozpoczęto ogrzewanie. Reakcję prowadzono w temperaturze 90 °C, przez 48 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, surowy produkt wymyto za pomocą CHCl₃. Otrzymany roztwór organiczny ekstrahowano wodą (3 x 50 ml), następnie fazę organiczną wysuszono za pomocą środka suszącego (MgSO₄) i odsączono od niego. Przesącz zateżano na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂). Jako elentu użyto CHCl₃. Otrzymano 1.92 g (5.05

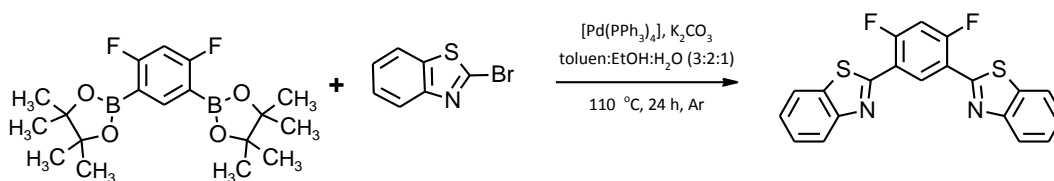
mmol) produktu w postaci białego ciała stałego; wydajność reakcji wyniosła 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (m, 2H), 8.62 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.81 - 7.74 (m, 4H), 7.30 - 7.23 (m, 2H), 7.10 - 6.98 (t, $J = 10.8$ Hz, 1H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [97].

Otrzymywanie 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)benzenu
- *pir-OAlk-fen-F2*

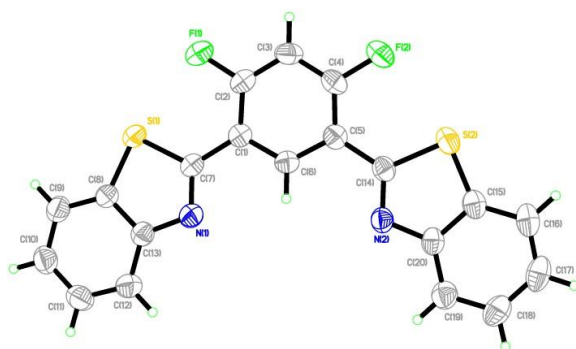


Do dwuszyjnej, okrągłodennej kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler odważono 0.98 g (2.68 mmol) 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzenu oraz 3.69 g (26.8 mmol) K_2CO_3 , następnie dodano 1.36 g (5.64 mmol) 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny. Całość nasycano argonem przez 5 minut, po czym dodano 0.24 g (0.21 mmol, 8% mol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. Następnie do kolby wprowadzono mieszaninę rozpuszczalników - toluen:EtOH: H_2O , w stosunku objętościowym 3:2:1 (30 ml, 20 ml, 10 ml). Mieszaninę reakcyjną nasycano argonem przez 30 minut, a następnie rozpoczęto ogrzewanie. Reakcję prowadzono w temperaturze 110°C , przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, surowy produkt wymyto za pomocą CHCl_3 . Otrzymany roztwór organiczny ekstrahowano wodą (3 x 50 ml), następnie fazę organiczną wysuszono za pomocą środka suszącego (MgSO_4) i odsączono od niego. Przesącz zateżano na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej (SiO_2). Jako eluent użyto mieszaninę heksan/AcOEt w stosunku objętościowym 2:1. Otrzymano 0.72 g (1.648 mmol) produktu. Wydajność reakcji wyniosła 68%. ^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8.79 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.25 (t, $J = 11.2$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J = 5.6, 2.3$ Hz, 2H), 3.84 (s, 4H), 1.08 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, Acetone) δ 165.96, 160.41 (dd, $J = 254.1, 12.7$ Hz), 153.44, 151.00, 133.84 (t, $J = 4.5$ Hz), 124.21 (dd, $J = 10.0, 5.5$ Hz), 110.85 (t, $J = 5.1$ Hz), 109.12, 104.80 (t, $J = 27.8$ Hz), 77.54, 31.48, 25.82.

Otrzymywanie 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)benzenu - **bz-fen-F2**

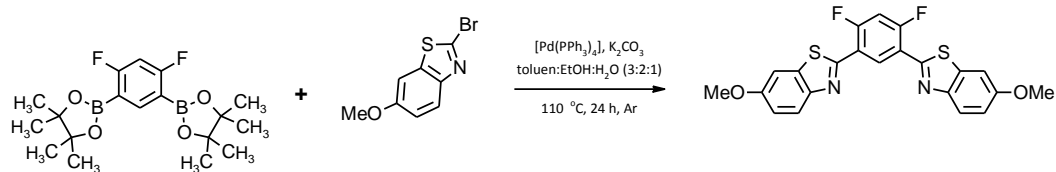


Do dwuszyjnej, okrągłodennej kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler odważono 2.16 g (5.90 mmol) 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)-benzenu oraz 4.07 g (29.49 mmol) K_2CO_3 , następnie dodano 2.58 g (12.40 mmol) 2-bromobenzotiazolu. Całość nasycano argonem przez 5 minut, po czym dodano 0.54 g (0.47 mmol, 8% mol) $[Pd(PPh_3)_4]$. Następnie dodano mieszaninę rozpuszczalników - toluen:EtOH:H₂O, w stosunku objętościowym 3:2:1 (30 ml, 20 ml, 10 ml). Przepuszczano strumień argonu przez mieszaninę reakcyjną (w temperaturze pokojowej) przez 30 minut, po czym rozpoczęto ogrzewanie. Reakcja była prowadzona w temperaturze 110 °C przez 24 h. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia, a surowy produkt wymyto za pomocą $CHCl_3$. Roztwór organiczny ekstrahowano wodą (3 x 50 ml), następnie fazę organiczną wysuszyliśmy za pomocą środka suszącego ($MgSO_4$) i odsączono od niego. Przesącz zateżano na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej (SiO_2) jako eluentu użyto $CHCl_3$. Połączone frakcje zateżano do małej objętości rozpuszczalnika, podczas tej operacji wytrąca się beżowe ciało stałe, które odsączono. Powtarzając kilkakrotnie procedurę rozpuszczania i strącania otrzymano 1.04 g produktu. Wydajność reakcji wyniosła 60%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.47 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.19 (t, $J = 10.4$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 162.66 - 157.9 (d, $J = 262.29$, 12.6 Hz), 159.2, 152.66, 135.62, 131.58, 126.53, 125.61, 123.64, 121.51, 119.28 (dd, $J = 6.16$, 5.86 Hz) 105.61 (t, $J = 26.53$ Hz). HRMS: obl. $[M+H]^+ = 381.0322$, wyznaczono $[M+H]^+ = 381.0333$.



Rysunek ORTEP otrzymanego 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)benzenu.

Otrzymywanie 2,4-difluoro-1,5-bis(6-metoksybenzotiazol-2-ylo)benzeny - **bz-OMe-fen-F2**

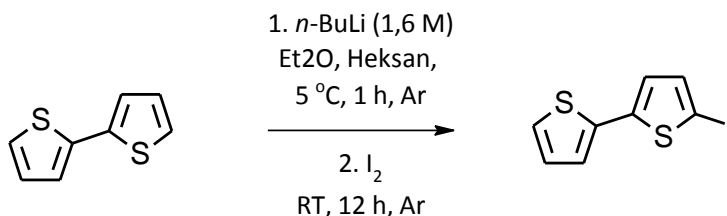


Związek **bz-OMe-fen-F2** otrzymano w ten sam sposób jak **bz-fen-F2** (opisany uprzednio) stosując substraty: 2,4-difluoro-1,5-bis(4,4,5,5-tetrametylo-(1,3,2)-dioksaboronian-2-ylo)benzen i 2-bromo-6-metoksbenzotiazol. Otrzymano 2,4-difluoro-1,5-bis(6-metoksybenzotiazol-2-ylo)benzen z wydajnością 37%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.07 (t, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.21 - 7.13 (m, 3H), 3.94 (s, 6H). HRMS: obl. $[\text{M}+\text{H}]^+ = 441.0543$, wyznaczono $[\text{M}+\text{H}]^+ = 441.0547$

3.4 Otrzymywanie prekursorów ligandów etynylowych

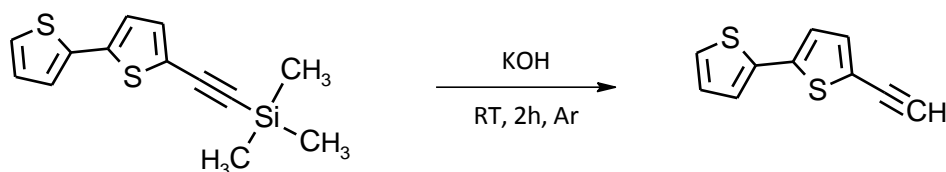
Etapy syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu:

Otrzymywanie 5-jodo-2,2'-bitiofenu



Do dwuszyjnej, okrągłodennej kolby o pojemności 2 l, zaopatrzonej w wkraplacz z wyrównaniem ciśnień oraz bubbler, umożliwiający stały, równomierny przepływ argonu, wprowadzono 32.2 g (195 mmol) 2,2'-bitiofenu w 360 ml Et_2O oraz 990 ml heksanu. Mieszaninę reakcyjną odpowietrzano za pomocą argonu przez 30 minut po czym kolbę umieszczono w łaźni wodno-lodowej. Następnie przez septum, za pomocą igły, do wkraplacza wprowadzono 97 ml (155 mmol) $n\text{-BuLi}$ (roztwór 1.6 M w heksanie), który powoli wkraplano do mieszaniny reakcyjnej przez około 40 minut (w ciągłym strumieniu argonu). Po zakończeniu wkraplania usunięto łaźnię wodno-lodową i po dojściu temperatury mieszaniny reakcyjnej do temperatury otoczenia, za pomocą lejka wsypano do kolby 38.7 g (152 mmol) (utartego uprzednio w moździerzu) jodu. Kolbę osłonięto za pomocą folii aluminiowej, w celu ograniczenia dostępu światła i pozostawiono reakcję na noc, ciągle

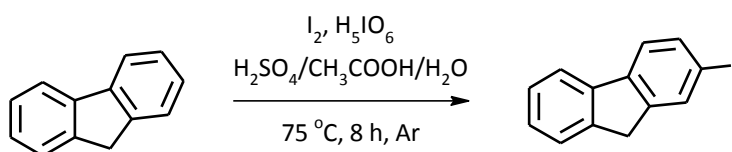
Otrzymywanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu



Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w bubbler, umożliwiający równomierny i stały przepływ argonu, wprowadzono 35.4 g (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylotrimetylosilanu w 400 ml THF. Roztwór przepłukiwano argonem przez 30 minut, po czym wprowadzono za pomocą lejka, 44.1 g (0.78 mmol) KOH, rozpuszczonego w minimalnej ilości wody i 110 ml MeOH. Zawartość kolby mieszano przez 2 godziny, po czym zagęszczono na wyparce rotacyjnej do objętości około 100 ml, dodano 200 ml wody i całość ekstrahowano za pomocą CHCl_3 (4 x po 100 ml). Frakcje organiczne połączono i wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odsączeniu środka suszącego, rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej otrzymując 24.6 g 5-etynylo-2,2'-bitiofenu w postaci brązowej, oleistej cieczy. Wydajność reakcji wyniosła 96%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.39 (s, 1H), 7.02 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H) 7.02 (dd, $J = 5.2, 3.6$ Hz 1H), 7.17 (d, $J = 3.6$ Hz 1H), 7.18 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.24 (dd, $J = 5.2, 1.2$ Hz, 1H). Widma NMR zgodne z danymi literaturowymi [102, 111].

Otrzymywanie 9,9-dibutylo-2-etynylo-9H-fluorenu

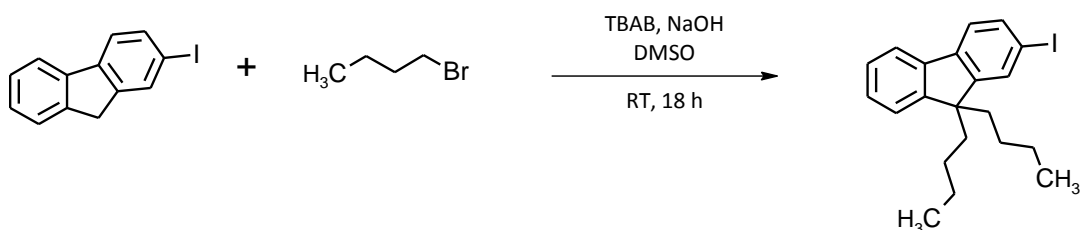
Otrzymywanie 2-jodo-9H-fluorenu



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 163 ml 80% kwasu octowego, 32 ml wody oraz 5 ml stężonego kwasu siarkowego(VI). Powstałą mieszaninę ogrzewano do wrzenia, po czym dodano 20 g (120 mmol) 9H-fluorenu, a po jego całkowitym rozpuszczeniu kolbę umieszczono w łaźni olejowej o temperaturze 75°C . Gdy roztwór zaczął mętnieć, dodano 4.6 g (20 mmol) kwasu nadjodowego (H_5IO_6) oraz utartego uprzednio w moździerzu 10.2 g (40 mmol) jodu. Powstałą mieszaninę ogrzewano przez 4 godziny, w temperaturze 75°C . Po tym czasie, ochłodzono mieszaninę poreakcyjnej do temperatury otoczenia, wytrącił się

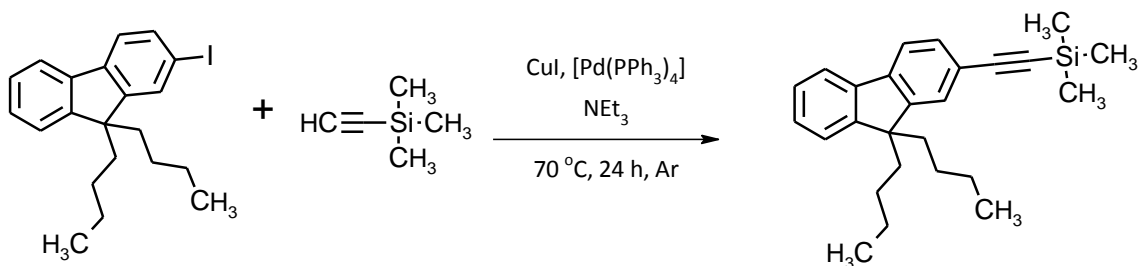
bladożółty osad, który odsączono i przemyto MeOH (4 x 10 ml). Uzyskany produkt wysuszono na pompie próżniowej, w temperaturze pokojowej. Otrzymano 18.53 g 2-jodo-9*H*-fluorenu w postaci białego ciała stałego co stanowi 53% wydajności teoretycznej. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (s, 1H), 7.70 (d, $J = 8.0$, 1H), 7.54 (d, $J = 8.0$, 2H), 7.41-7.31 (m, 2H), 3.87 (s, 2H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [111].

Otrzymywanie 9,9-dibutylo-2-jodofluorenu



Do trójszyjnej, okrągłodennej kolby o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w gumowe septum, odważono 20.23 g (69.2 mmol) 2-jodofluorenu, 2.2 g (6.9 mmol) TBAB i dodano 400 ml DMSO. Następnie do kolby dodano 46 ml roztworu 50% NaOH i mieszano przez 5 minut. Po tym czasie - przez septum - wstrzyknięto 20.8 g (152.2 mmol) bromku *n*-butylu i mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Po reakcji całą mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza, dodano 200 ml wody, 150 ml 10% HCl i ekstrahowano mieszaninę za pomocą CHCl_3 (3 x 150 ml). Warstwy organiczne połączono, wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 , przesączono i odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Uzyskano 19.23 g produktu, a wydajność reakcji wyniosła 68%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61 - 7.69 (m, 3H), 7.43 (d, $J = 6.70$ Hz, 1H), 7.35 - 7.29 (m, 3H), 1.91 (q, 4H), 1.35 - 0.95 (m, 8H), 0.82 (t, 6H). Widmo NMR otrzymanego produktu było zgodne z danymi literaturowymi [111].

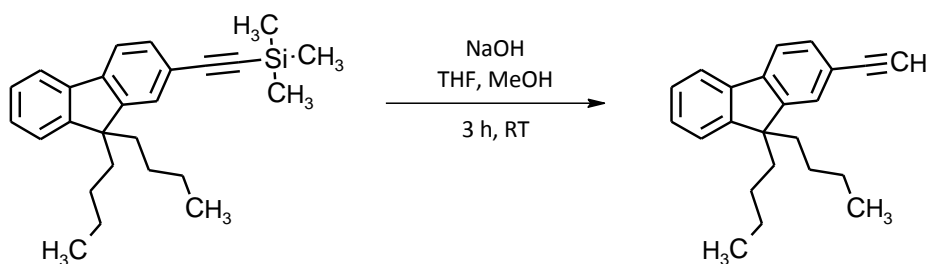
Otrzymywanie 9,9-dibutylofluoren-2-ylo-etynylotrimetylosilanu



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz bubbler (zapewniający stały i równomierny przepływ argonu) umieszczono 19 g (47.6

mmol) 9,9-dibutylo-2-jodofluorenu oraz 200 ml NEt_3 i ogrzewano w temperaturze $70\text{ }^\circ\text{C}$, przy stałym przepływie argonu, przez 10 minut. Następnie dodano 2.74 g (5% mol. w stosunku do 9,9-dibutylo-2-jodofluorenu) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 2.26 g (25% mol. w stosunku do 9,9-dibutylo-2-jodofluorenu) CuI oraz - przez septum - 9.1 ml (57 mmol) TMSA (w stałym przepływie argonu). Zawartość kolby reakcyjnej ogrzewano w temperaturze $80\text{ }^\circ\text{C}$, przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, wytrącone zanieczyszczenia oddzielono od roztworu. Przesącz zbrano, a lotne frakcje odparowano na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2), jako eluentu użyto heksan. Otrzymano 15.1 g białego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61 - 7.68 (m, 3H), 7.44 (d, $J = 6.70$ Hz, 1H), 7.36 - 7.29 (m, 3H), 1.91 (q, 2H), 1.35 - 0.95 (m, 8H), 0.92 (t, 6H), 0.38 (s, 9H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [111].

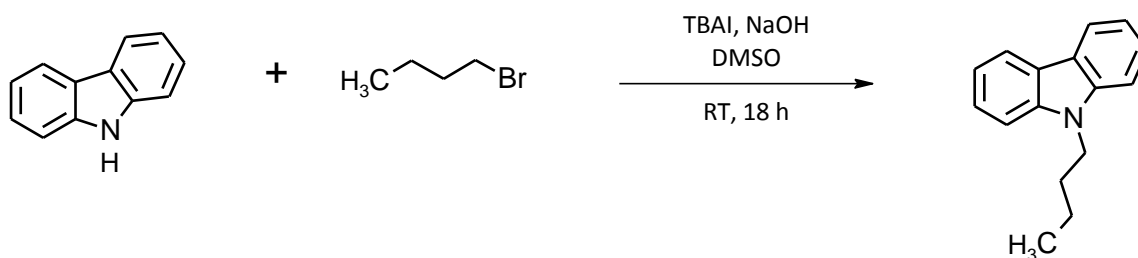
Otrzymywanie 9,9-dibutylo-2-etynylofluorenu



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono 6.0 g (16 mmol) 9,9-dibutylofluoren-2-ylo-etynylotrimetylosillanu, po czym dodano 80 ml THF oraz 40 ml MeOH. Następnie dodano, stale mieszając, 1.6 g (40 mmol) NaOH uprzednio rozpuszczonego w minimalnej ilości wody i mieszano dalej przez 3 h, w temperaturze pokojowej. Po reakcji, na wyparce odparowano rozpuszczalnik do minimalnej objętości, dodano 50 ml wody i ekstrahowano za pomocą CH_2Cl_2 (3 x 50 ml). Połączone warstwy organiczne wysuszono nad MgSO_4 , odsączono od środka suszącego i rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Otrzymano 4.73 g 9,9-dibutylo-2-etynylofluorenu w postaci białego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 98%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (dd, $J = 4.7, 2.8$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.54 - 7.48 (m, 2H), 7.40 - 7.31 (m, 3H), 3.17 (s, 1H), 2.00 (dd, $J = 15.6, 7.3$ Hz, 4H), 1.18 - 1.03 (m, 4H), 0.77 - 0.65 (m, 6H), 0.60 (tt, $J = 12.7, 6.5$ Hz, 2H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [111].

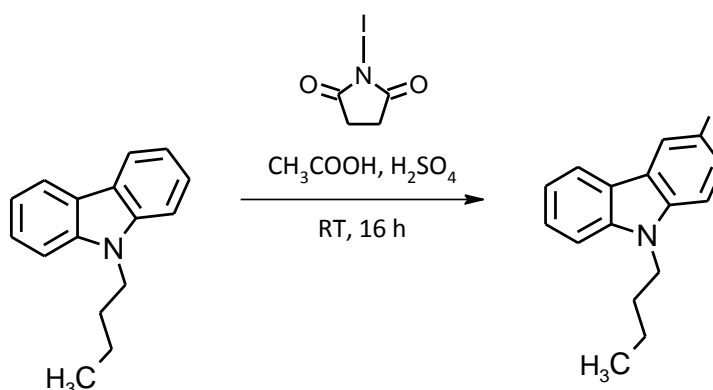
Otrzymywanie N-butylo-3-etynylokarbazolu

Otrzymywanie N-butylokarbazolu



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i septum umieszczono 15 g (89.8 mmol) karbazolu i 2.5 g (7 mmol) jodku tetrabutylamoniowego (TBAI) w 200 ml DMSO oraz 30 ml 50% roztworu NaOH. Po czym przez septum powoli wkroplono 9.68 ml (89.8 mmol) bromku *n*-butylu. Zawartość kolby mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h. Po tym czasie, do mieszaniny dodano 100 ml wody i ekstrahowano octanem etylu. Warstwę organiczną suszono nad MgSO_4 , odsączono od środka suszającego, a rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie, stosując heksan jako eluent. Otrzymano 17 g 9-butylokarbazolu w postaci jasno żółtego ciała stałego, z wydajnością 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.87 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.40 - 1.24 (m, 2H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [129].

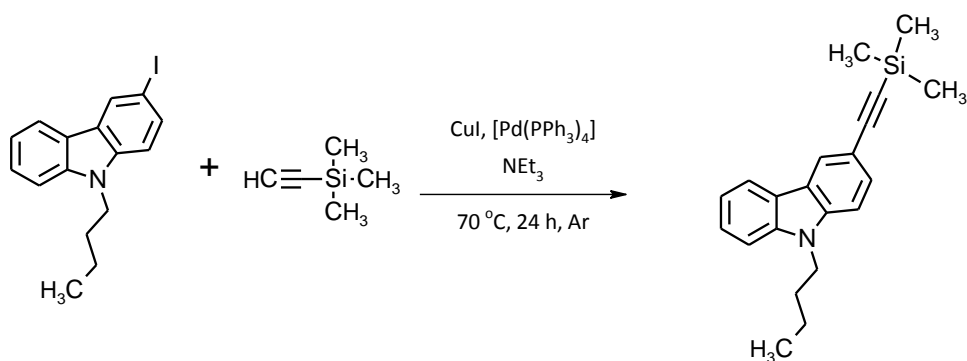
Otrzymywanie N-butylo-3-jodokarbazolu



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 250 ml, umieszczono 17 g (76.2 mmol) 9-butylokarbazolu i rozpuszczono go w 150 ml CHCl_3 oraz 78 ml 80% kwasu octowego. Następnie dodano 15.1 g (67 mmol) N-jodosukcynoimidu, kolbę zabezpieczono przed dostępem światła i mieszano jej zawartość w temperaturze pokojowej przez 16 h. Po

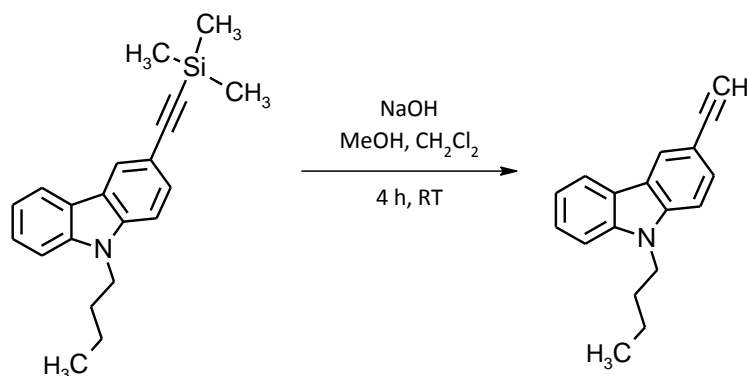
zakończeniu reakcji, mieszaninę przemywano nasyconym roztworem Na_2SO_3 (150 ml) w celu usunięcia jodu z mieszaniny poreakcyjnej. Następnie odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie (SiO_2) stosując heksan jako eluent. Otrzymano 23.14 g 3-jodo-N-butylokarbazolu w postaci jasno-żółtego ciała stałego, co stanowi 87% ilości teoretycznej. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.70 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.50 - 7.45 (m, 1H), 7.39 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.28 - 7.21 (m, 1H), 7.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.24 (t, $J = 7.2$, 2H), 1.84 (p, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.37 - 1.20 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [129, 114].

Otrzymywanie N-butylokarbazol-3-ylo-etynylotrimetylosillanu



W dwuszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w septum, chłodnicę zwrotną z bubblerem umożliwiającą stały i równomierny przepływ argonu, umieszczono 23.14 g (66.7 mmol) 3-jodo-N-butylokarbazolu, 3.36 g (5% mol. w stosunku do 3-jodo-N-butylokarbazolu) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ oraz 3.16 g (16.6 mmol) jodku miedzi(I) (25% mol w stosunku do 3-jodo-N-butylokarbazolu). Całość rozpuszczono w 180 ml trietyloaminy i argonowano przez 30 minut. Następnie wkroplono 10 ml (75 mmol) trimetylosilliloacetyleny w czasie około 20 minut. Mieszaninę ogrzewano przez 24 godziny, w temperaturze 70 °C, w atmosferze argonu. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie, stosując heksan jako eluent. Otrzymano 17 g N-butylokarbazol-3-ylo-etynylotrimetylosillanu w postaci jasno-żółtego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.70 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.50 - 7.45 (m, 1H), 7.39 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.28 - 7.21 (m, 1H), 7.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.24 (t, $J = 7.2$, 2H), 1.84 (p, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.37 - 1.20 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.39 (s, 9H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [114].

Otrzymywanie *N*-butylo-3-etynylokarbazolu

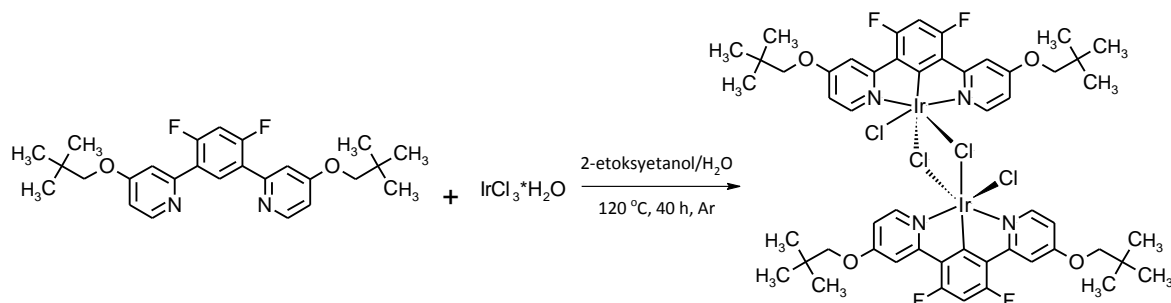


W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 17 g (53.4 mmol) *N*-butylokarbazol-3-ylo-etynylotrimetylosilanu w 160 ml metanolu i 80 ml chlorku metylenu. Następnie dodano 2.36 g (59 mmol) NaOH, rozpuszczonego w minimalnej ilości wody. Zawartość kolby mieszano przez 4 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodano 50 ml wody i całość ekstrahowano CH₂Cl₂. Warstwę organiczną suszono nad MgSO₄, odsączono i rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Otrzymano 11.7 g 3-etynylo-*N*-butylokarbazolu w postaci jasno-żółtego ciała stałego z wydajnością 98%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.23 (t, *J* = 12.1 Hz, 1H), 8.09 (dd, *J* = 11.1, 8.0 Hz, 1H), 7.60 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.49 - 7.44 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.32 - 4.24 (m, 2H), 3.07 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 1.87 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.34 - 1.20 (m, 2H), 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [129, 114].

3.5 Otrzymywanie etynylowych kompleksów irydu(III)

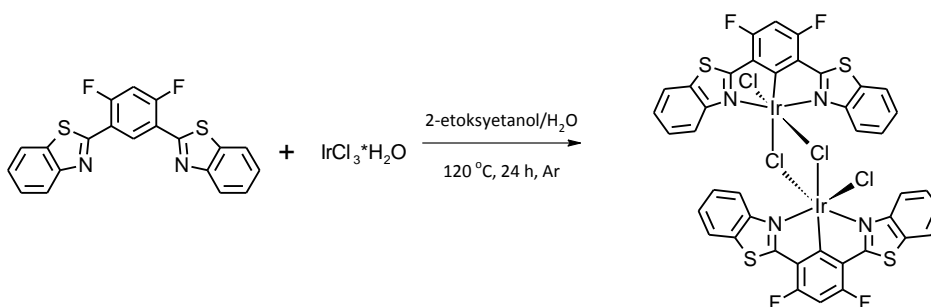
Otrzymywanie dimerycznego kompleksu irydu - di-chloro-di- μ -chloro-bis(2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)diirydu(III)

- **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)Cl₂]₂**.



Do kolby Schlenka odważono 1.85 g (4.20 mmol) 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)benzenu - **pir-OAlk-fen-F2**, dodano 1.46 g (4.62 mmol) IrCl₃·H₂O oraz 24 ml mieszaniny 2-EtOEtOH/H₂O o stosunku objętościowym 3:1. Kolbę Schlenka trzy razy próżniowano (do ciśnienia 200 mmHg) i argonowano naprzemiennie. Po zamknięciu kolby, mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze 120 °C. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia wytrącony produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto go 30 ml H₂O, 30 ml EtOH i 30 ml Et₂O. Otrzymano 1.58 g produktu w postaci zielonego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 60%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.88 (m, 2H), 8.88 (m, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.10 (m, 2H), 3.95 (s, 4H), 1.05 (m, 18H).

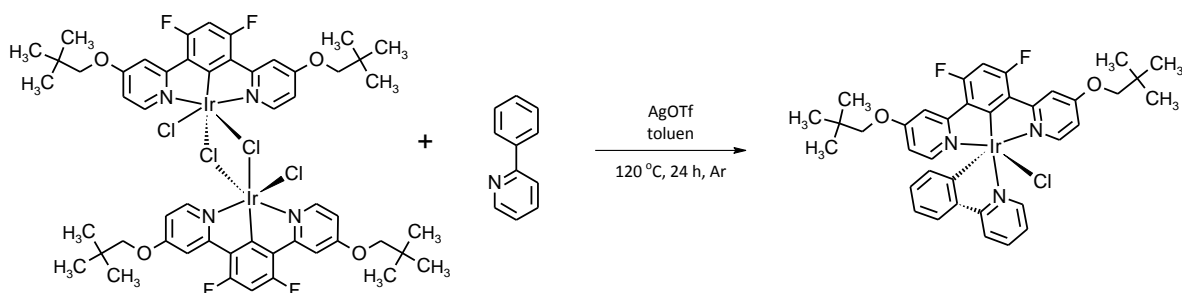
Otrzymywanie dimerycznego kompleksu irydu - di-chloro-di- μ -chloro-bis(2,4-difluoro-1,5-bis-(benzotiazol-2-2-ylo)fenylo-C,N,N)diirydu(III) - **[Ir(bz-fen-F2)Cl₂]₂**



Dimer **[Ir(bz-fen-F2)Cl₂]₂** otrzymano tak samo jak związek **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)Cl₂]₂**, jedynie wydłużono czas reakcji do 40 h. Produkt, w postaci brązowego ciała stałego otrzymano

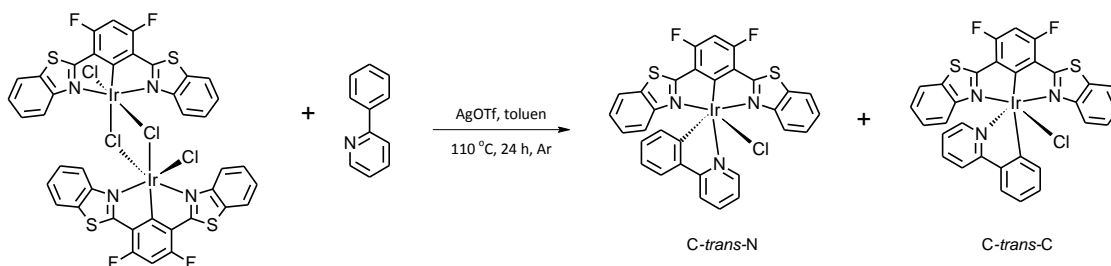
z 55% wydajnością. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.80 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.91 (m, 2H), 7.71 (m, 2H), 7.44 (t, J = 10.8 Hz, 1H).

Otrzymywanie chloro[(pirydyn-2-ylo)fenylo- C^2,N](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo- C,N,N)irydu(III) - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]**



Do kolby Schlenk'a wprowadzono 1.58 g (1.1 mmol) dimerycznego kompleksu **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)Cl₂]₂** oraz 1.14 g (4.4 mmol) AgOTf, dodano 30 ml toluenu i 471 μl (3.36 mmol) 2-fenylopirydyny (ppy). Po zamknięciu kolby trójkrotnie mieszaninę argonowano i próżniowano (do ciśnienia 200 mmHg), po czym ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze 110 °C. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury otoczenia, rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Ze stałej pozostałości wymyto surowy produkt za pomocą CH_2Cl_2 , odsączając od nieorganicznego osadu. Przesącz odparowano na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2), stosując jako eluent CH_2Cl_2 , a następnie mieszaninę $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ o stosunku objętościowym 49:1. Produkt przekrystalizowano jeszcze z heksanu otrzymując **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** jako żółto-zielone ciało stałe z wydajnością 41%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.52 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.03 (m, 1H), 7.63 (m, 2H), 7.58 (m, 3H), 7.30 (m, 1H), 6.80 (t, J = 10.3 Hz, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.61 (m, 1H), 6.42 (dd, J = 6.4, 2.4 Hz, 2H), 5.97 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 3.64 (s, 4H), 1.03 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 181.31 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 60 Hz), 167.46, 166.93, 166.15, 165.81, 163.62 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 42.42 Hz), 162.045 (dd, J = 55.0, 10.0 Hz), 159.5 (dd, J = 11.7, 55.35 Hz) 152.73, 151.92, 151.84, 148.64, 148.12, 143.22, 142.84, 139.53, 138.37, 137.95, 135.57 133.99, 129.12, 125.29, 124.27, 123.90, 123.34, 122.14, 122.02, 119.24 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 8.0 Hz), 110.44, 109.91, 109.59, 108.97 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 39.49 Hz), 97.91, 78.87, 78.24, 78.10, 77.23, 31.81, 31.74, 26.43, 26.41. HRMS: obl. $[\text{M-Cl}]^+ = 786.2483$, wyznaczono $[\text{M-Cl}]^+ = 786.2484$.

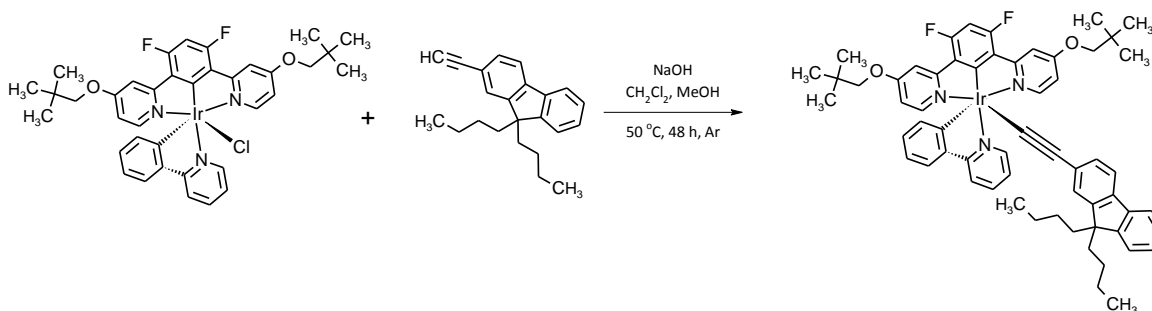
Otrzymywanie chloro[(pirydyn-2-ylo)fenylo- C^2,N](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo- C,N,N)irydu(III) - **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]**



Związek **[Ir(bz-fen-F2)(ppy)Cl]** otrzymano w ten sam sposób co przykład c). Produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego otrzymano z 34% wydajnością. C-*trans*-C: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.93 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 8.23 (m, 2H), 7.85 (m, 1H), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.51 (m, 1H), 7.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.09 (m, 2H), 7.01 (t, $J_{\text{H-F}} = 10\text{Hz}$, 1H), 6.67 (m, 1H), 6.57 (m, 1H), 6.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 5.79 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H). HRMS $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$: Obl. 784.0047; wyzn. 784.0018. C-*trans*-N: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10.65 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.54 (m, 1H), 7.06 (s, 2H), 6.97 (t, $J = 10$ Hz, 1H), 6.67 (m, 1H), 6.59 (m, 1H), 6.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H). HRMS $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$: Obl. 784.0047; Wyzn. 784.0020.

Otrzymywanie [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo- C^2,N](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo- C,N,N)irydu(III)

- **Ir-1** - **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(flu)]**

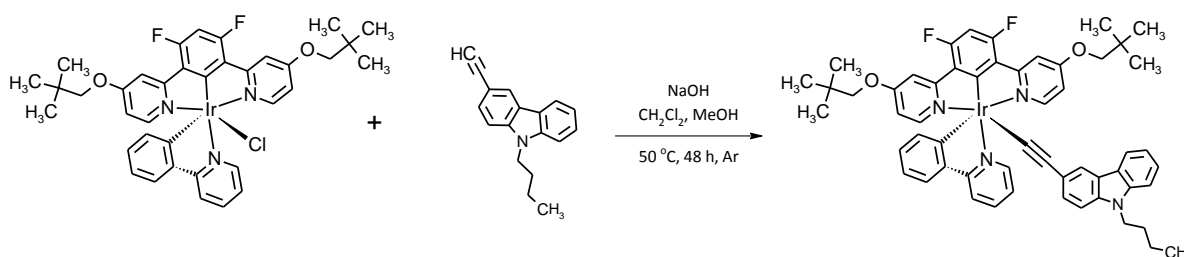


Do dwuszyjnej, okrągłodennej kolby zaopatrzonej w gumowe septum i chłodnicę zwrotną z bubblerem, wprowadzono 156 mg (3.9 mmol) NaOH w 8 ml MeOH. Otrzymany roztwór mieszano przy stałym przepływie argonu, a przez septum wkroplono 360 mg (1.19 mmol) 9,9-dibutylo-2-etynylofluorenu rozpuszczonego w 8 ml CH_2Cl_2 . Powstałą mieszaninę ogrzewano przez 30 minut w temperaturze 30°C , a następnie przez septum wstrzyknięto 350 mg (0.39 mmol) **[Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)Cl]** rozpuszczonego w 8 ml CH_2Cl_2 .

Kontynuowano ogrzewanie przez 48 godzin w temperaturze 50 °C. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt wymyto za pomocą CH₂Cl₂, odsączając od nieorganicznego osadu. Kompleks wykrystalizowano z EtOH. Otrzymano 293 mg (0.269 mmol) produktu w postaci żółtego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 69%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.67 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.57 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.48 (m, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.36 (s, 3H), 7.26 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.23 - 7.16 (m, 1H), 7.12 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 6.80 (dd, *J* = 17.1, 9.5 Hz, 2H), 6.71 (dd, *J* = 14.8, 7.5 Hz, 1H), 6.38 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 6.38 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 6.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 1.94 - 1.76 (m, 5H), 1.15 - 1.06 (m, 6H), 0.79 - 0.55 (m, 19H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 187.24, 166.91, 166.17, 165.31, 151.18 (t, *J*_{C-F} = 52.42 Hz), 149.94, 149.52, 147.80, 145.97, 144.83, 141.45, 137.30, 136.84, 135.66, 130.93, 129.22, 126.81, 126.44, 125.97, 125.71, 125.66, 123.71, 123.33, 123.22, 122.74, 122.66, 122.48, 121.53, 119.08, 118.90, 118.66, 109.06, 94.97, 77.93, 77.45, 54.62, 46.14, 40.19, 31.76, 26.45, 25.83, 23.10, 13.68. HRMS: obl. [M+H]⁺ = 1088.4520, wyznaczono [M+H]⁺ = 1088.4478.

Otrzymywanie [(N-butylkarbazol-3-ylo)etynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo-C²,N](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)irydu(III)]

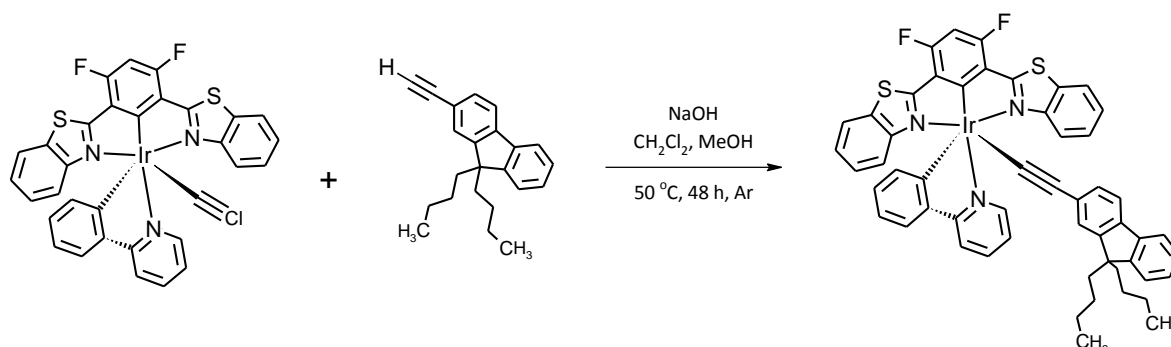
- Ir-2 - [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(karb)]



Kompleks **Ir-2** otrzymano w postaci pomarańczowego ciała stałego z 65% wydajnością stosując takie same warunki reakcji jak dla **Ir-1**. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.49 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.95 (m, 2H), 7.91 (d, *J* = 8.4, 1H), 7.67 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.64 (s, 2H), 7.52 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.39 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.14 (m, 2H), 6.81 (m, 2H), 6.72 (m, 1H), 6.39 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 6.16 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.22 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.65 (s, 4H), 1.88 - 1.71 (m, 2H), 1.34 (m, 2H), 1.00 (s, 18H), 0.90 (m, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 185.03, 167.58, 167.18, 166.22 (t, *J*_{C-F} = 2.8

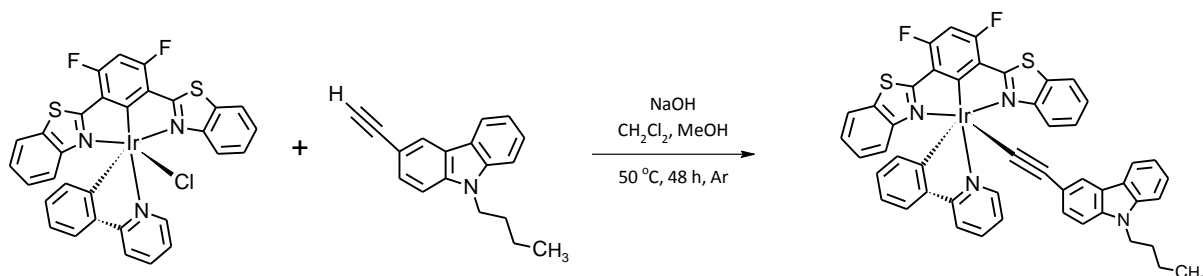
Hz), 165.26, 162.83 (d, $J_{C-F} = 12.22$), 160.20 (d, $J_{C-F} = 12.22$), 151.79, 151.18, 144.95, 140.59, 138.07, 136.90, 135.94, 130.25, 129.20, 125.03, 123.71, 123.16, 122.90, 122.55, 122.39, 121.45, 120.30, 120.14, 118.93, 118.27, 110.05, 109.04, 108.90 (t, $J_{C-F} = 6,7$ Hz) 108.44, 107.76, 103.35, 94.87 (t, $J = 27,67$ Hz) 77.91, 42.73, 31.77, 31.08, 26.48, 26.42, 20.49, 13.86. HRMS: obl. $[M+H]^+ = 1033.3844$, wyznaczono $[M+H]^+ = 1033.3844$.

Otrzymywanie [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo- C^2,N](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo- C,N,N)irydu(III) - **Ir-3** - [Ir(bz-fen-F2)(flu)]



Żółtopomarańczowe ciało stałe - **Ir-3** otrzymano z 55% wydajnością, stosując takie same warunki reakcji jak dla **Ir-1**. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.97 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.72 (m, 1H), 7.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.56 (m, 1H), 7.51 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.22 (m, 4H), 7.19 - 7.12 (m, 2H), 7.06 - 7.01 (m, 2H), 6.96 - 6.85 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 6.62 (m, 2H), 6.46 (s, 1H), 6.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 1.82 - 1.67 (m, 4H), 0.98 (m, 4H), 0.62 (m, 6H), 0.48 (m, 4H). HRMS $[M+Na]^+$: Obl. 1050.23152; Wyzn. 1050.2820.

Otrzymywanie (N-butylokarbazyl-3-yloetynylo][(pirydyn-2-ylo)fenylo- C^2,N](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo- C,N,N)irydu(III) - **Ir-4** - [Ir(bz-fen-F2)(karb)]

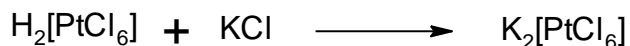


Pomarańczowe ciało stałe - **Ir-4** otrzymano z 79% wydajnością, stosując takie same warunki reakcji jak dla **Ir-1**. 1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.86 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 8.45 (d, $J = 7.6$, Hz, 1H), 8.43 - 8.34 (m, 1H), 8.09 (m, 2H), 8.03 (m, 1H), 7.97 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.74

(d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.45 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.40 - 7.28 (m, 3H), 7.28 - 7.16 (m, 4H), 7.05 (m, Hz, 1H), 6.95 - 6.87 (dd, $J = 7.6, 1.2$, 1H), 6.68 - 6.61 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.52 (dd, $J = 8.4, 2.8$ Hz, 2H), 5.86 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 4.24 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.68 - 1.56 (m, 2H), 1.16 (m 2H), 0.79 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 206.96, 167.72, 167.25, 156.33, **152.63 (d, $J = 35.0$ Hz)**, **140.57 (d, $J = 62.8$ Hz)**, 129.58, 126.15, 124.66, 122.72, 122.40, 120.44, 119.37, 111.91, 108.94, 108.66, 85.10, 78.56, 78.39, 75.05, 42.97, 31.89, 31.16, 30.94, 26.47, 20.75, 13.86. HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$: Obl. 974.1900; Wyzn. 974.1870.

3.6 Otrzymywanie chlorkowych cyklometalowanych kompleksów platyny(II)

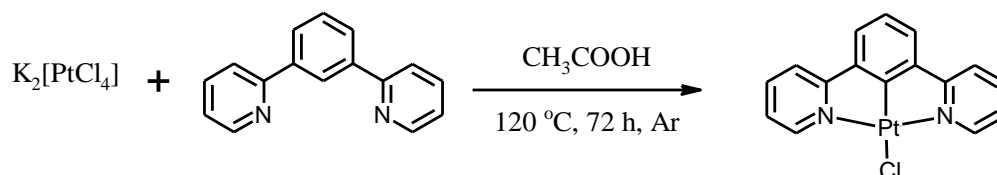
Otrzymywanie Tetrachloroplatynianu(II) potasu - $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$



Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml przeniesiono 25 g roztworu 30% $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (18.2 mol). W celu wypłukania całej zawartości kwasu chloroplatynowego ampulkę, w której się znajdował kwas przepłukano 4 krotnie 10 ml wody. Do mieszającego się klarownego roztworu wlewano porcjami 81 ml 0.5M roztworu KCl (3.04 g, 40.76 mol). Po wprowadzeniu całej soli zaczął wytrącać się żółty osad. Dodano 140 ml Et_2O , a kolbę umieszczono w łaźni wodno-lodowej, kontynuując mieszanie przez 1.5 h. Wytrącony produkt odsączono i przemyto 40 ml EtOH . Otrzymano 7.92 g $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ w postaci żółtego osadu. Wydajność reakcji wyniosła 89%.

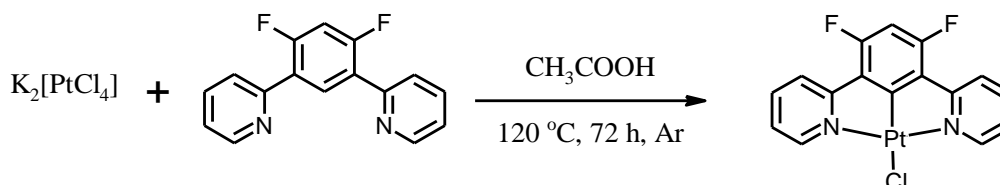
Do kolby o pojemności 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadzono 2 g (4.12 mol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ w 20 ml wody, po czym wprowadzono 0.27 g (2.06 mmol) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Mieszaninę ogrzewano przez 40 minut w temperaturze 100 °C. Po ochłodzeniu mieszaniny rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Błado-różowy osad produktu odsączono i przemyto za pomocą 20 ml mieszaniny Aceton/ Et_2O (1:1). Po wysuszeniu pod próżnią uzyskano 1.2 g (2.9 mol) produktu, co oznacza, że wydajność reakcji wyniosła 70%.

Otrzymywanie Chloro-(1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II) - [Pt(pir-fen)Cl]



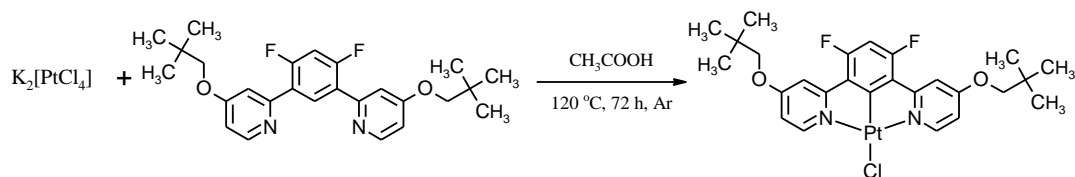
Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler odważono 469 mg (1.13 mmol) $K_2[PtCl_4]$ oraz 241 mg (1.03 mmol) prekursora liganda NCN-cyklometalującego - 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzenu. Dodano 15 ml 98% CH_3COOH i ogrzewano w temperaturze 120 °C, przez 72 godziny, przy stałym przepływie argonu. Po ochłodzeniu mieszaniny wytrącił się żółty osad, który odsączono i przemyto 30 ml H_2O , 30 ml EtOH i 30 ml Et₂O. Otrzymany produkt suszono na pompie próżniowej przez 1 h otrzymując finalnie 318 mg (0.72 mmol) kompleksu. Wydajność reakcji wyniosła 69%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.25 - 8.87 (m, 2H), 8.22 (m, 2H), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.57 (m, 2H), 7.31 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H). HRMS: obl. $[M-Cl]^+ = 426.0564$, wyznaczono. $[M-Cl]^+ = 426.0561$.

*Otrzymywanie Chloro-(2,4-difluorofenylo-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)-C,N,N)platyny(II)
- [Pt(pir-fen-F2)Cl]*



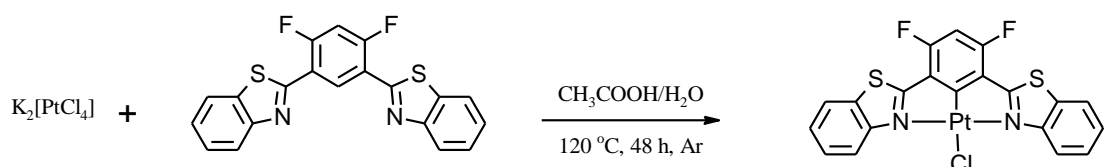
Procedura otrzymywania taka sama jak dla **[Pt(pir-fen)Cl]**, jako substrat użyto 2,4-bis-(pirydyn-2-ylo)-1,5-difluorobenzen (**pir-fen-F2**). Otrzymano pomarańczowe ciało stałe z wydajnością równą 90%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.40 - 9.17 (dd, $J_{H-Pt} = 20,4$ Hz, $J_{H-H} = 5.6$ Hz, 2H), 8.00 - 7.92 (m, 2H), 7.92 - 7.83 (m, 2H), 7.33 - 7.26 (m, 2H), 6.65 (t, $J = 11.2$ Hz, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 164.39, 160.90, 158.75, 152.14, 139.59, 124.45, 123.14, 122.63, 99.35. HRMS: obl. $[M-Cl]^+ = 462.0381$, wyznaczono. $[M-Cl]^+ = 462.0390$.

Otrzymywanie Chloro-(2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II) - [Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla **[Pt(pir-fen)Cl]**, jako substrat użyto 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-OAlk-fen-F2**). Otrzymano jasnozielone ciało stałe z wydajnością równą 58%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.03 (d, *J*_{H-Pt} = 18.8, *J*_{H-H} = 6.8, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.74 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 3.75 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 1.09 (s, 1H). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.89 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H), 7.25 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 3.92 (s, 4H), 1.05 (s, 18H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.69, 165.41, 163.6, 159.84 (dd, *J* = 266.4, 12.0 Hz), 152.72, 124.54 (dd, *J* = 6.4, 4.4 Hz), 108.93 (t, *J* = 6.3 Hz), 109.1, 98.94 (t, *J* = 27.2 Hz), 78.56, 31.89, 26.46. HRMS: obl. [M-Cl]⁺ = 634.1845, wyznaczono [M-Cl]⁺ = 634.1849.

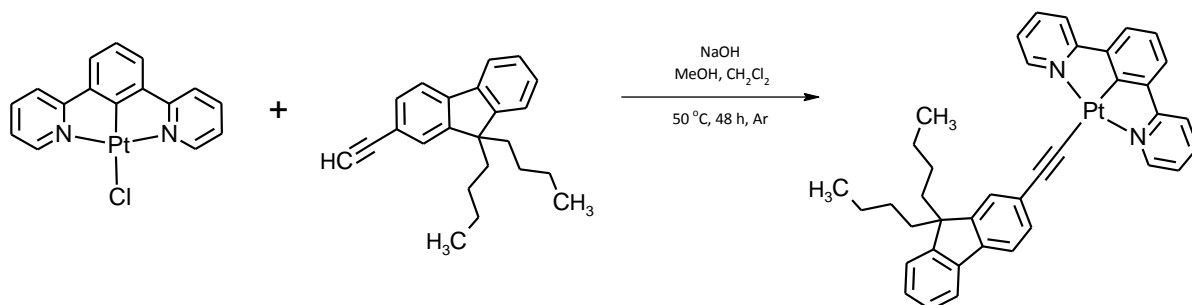
Otrzymywanie Chloro-(2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II) - [Pt(bz-fen-F2)Cl]



Do kolby Schlenk'a przeniesiono 1.21 g (3.18 mmol) **bz-fen-F2** i 1.97 g (4.77 mmol) K₂PtCl₄. Dodano 40 ml mieszaniny CH₃COOH/H₂O (3:1), następnie trzykrotnie powtórzono operację obniżania ciśnienia (do 170 Torr) i argonowano. Ogrzewano zawartość kolby w temperaturze 120 °C przez 48 h. Po ochłodzeniu mieszaniny wytrącił się osad, który odsączono i przemyto 30 ml H₂O, 30 ml EtOH i 30 ml Et₂O. Brązowy produktu suszono na po pompie próżniowej przez 1 h. Oczyszczano poprzez krystalizację na gorąco z CH₂Cl₂ (zanieczyszczenia przechodziły do przesączu). Uzyskano 1.58 g (2.59 mmol) pomarańczowego osadu, który odsączono, przemyto 10 ml CH₂Cl₂, a następnie wysuszono pod próżnią. Wydajność reakcji wyniosła 81%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 6.79 (t, *J*_{H-F} = 10 Hz, 1H). HRMS: obl. [M-Cl]⁺ = 573.9817, wyznaczono [M-Cl]⁺ = 573.9822.

3.7 Otrzymywanie etynylowych kompleksów platyny(II)

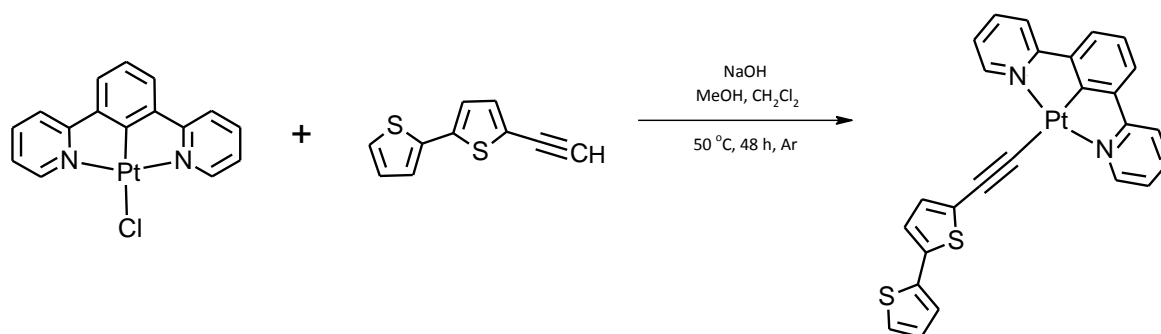
Otrzymywanie [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo](1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-*C,N,N*)platyny(II) - **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)]



Do dwuszyjnej, okrągłodennej kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, septum oraz bubbler, umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu odważono 260 mg (6.5 mmol) NaOH (10eq.), dodano 12 ml MeOH i mieszano w temperaturze pokojowej (przy stałym przepływie argonu) przez 30 minut. Następnie przez septum wprowadzono 588 mg (1.95 mmol) 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren (3 eq.) rozpuszczonego w 5 ml CH₂Cl₂, po czym całość mieszano w temperaturze 35 °C przez 30 minut. Po tym czasie wprowadzono (przez septum) 300 mg (0.65 mmol) [Pt(*pir-fen*)Cl] rozpuszczonego w 20 ml CH₂Cl₂ i całość mieszano w temperaturze 50 °C przez 48 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej, odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Do pozostałości dodano 40 ml CH₂Cl₂, po czym wytrącił się nieorganiczny osad, który odsączono. Przesącz zateżono do niewielkiej objętości, dodano 15 ml heksanu i wytrącony osad odsączono, a następnie wysuszono pod próżnią. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na uprzednio suszonym tlenku glinu stosując mieszaninę CH₂Cl₂/NEt₃, (100:1) jako eluent. Otrzymano 231 mg produktu w postaci żółtego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 49%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.67 - 9.30 (m, 2H), 7.94 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.71-7.64 (m, 1H), 7.64 - 7.60 (m, 1H), 7.58 (dt, *J* = 3.2, 1.4 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.34 - 7.29 (m, 1H), 7.25 - 7.19 (m, 1H), 1.97 (s, 2H), 1.09 (s, 2H), 0.65 (d, *J* = 34.1 Hz, 5H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 178.76, 169.67, 155.68, 150.91, 150.45, 143.17, 141.30, 138.55, 136.10, 130.51, 126.77, 126.62, 126.45, 126.20, 123.78, 123.46, 123.09, 122.77, 119.41, 119.27, 119.20, 113.30, 77.22, 54.86, 40.31, 25.94, 23.14, 13.86. HRMS: obl. [M+H]⁺ = 727.2520, wyznaczono: [M+H]⁺ = 727.2532.

Otrzymywanie (2,2'-bitiofen-5-yloetynylo)(1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II)

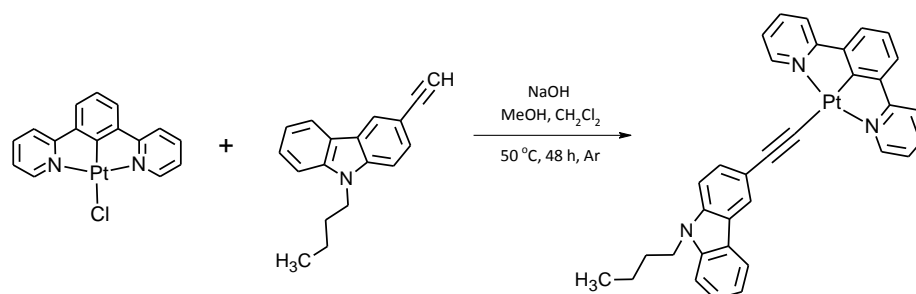
- **Pt-2** - [Pt(pir-fen)(bt)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(pir-fen)(flu)], używając jako substratów [Pt(pir-fen)Cl] oraz 5-etynylo-2,2'-bitiofen. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al_2O_3), stosując jako eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$, (100:1). Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością równą 18%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.57 - 9.34 (d, $J_{\text{H-Pt}} = 23.2$ Hz, 2H), 7.94 (ddd, $J = 8.0, 7.6, 1.6$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.23 (m, 3H), 7.17 (dd, $J = 5.1, 1.0$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.04 - 7.01 (m, 2H), 7.00 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 178.18, 169.56, 155.48, 144.26, 143.14, 138.65, 138.08, 134.30, 129.26, 127.74, 123.80, 123.68, 123.50, 123.43, 123.26, 123.01, 119.36, 103.35. HRMS: obl.: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 616.0475$; wyznaczono: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 616.0161$

Otrzymywanie [(N-butylokarbazol-3-ylo)etynylo](1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II)

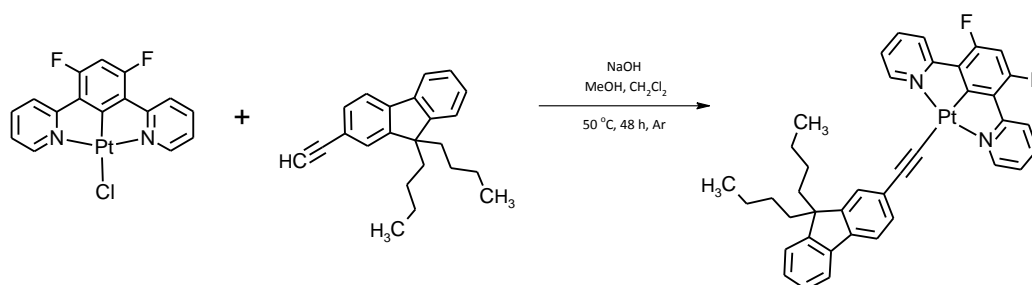
- **Pt-3** - [Pt(pir-fen)(karb)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(pir-fen)(flu)], używając jako substratów [Pt(pir-fen)Cl] oraz N-butylo-3-etynylokarbazol. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al_2O_3), stosując jako eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$, (100:1).

Produkt otrzymano jako żółte ciało stałe z wydajnością równą 39%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.75 - 9.47 (m, 2H), 8.36 (s, 1H), 8.09 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.93 (m, 2H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.49 - 7.36 (m, 2H), 7.38 - 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.25 - 7.14 (m, 3H), 4.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.94 - 1.77 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 0.95 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 178.50, 169.40, 155.08, 143.20, 140.71, 140.29, 138.82, 135.93, 130.22, 124.91, 124.86, 123.57, 123.21, 122.46, 122.10, 120.86, 119.64, 112.75, 112.35, 112.03, 110.46, 109.50, 85.02, 79.21, 30.99, 20.16, 14.19, 7.58. HRMS: obl.: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 673.1931$, wyznaczono: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 673.1921$.

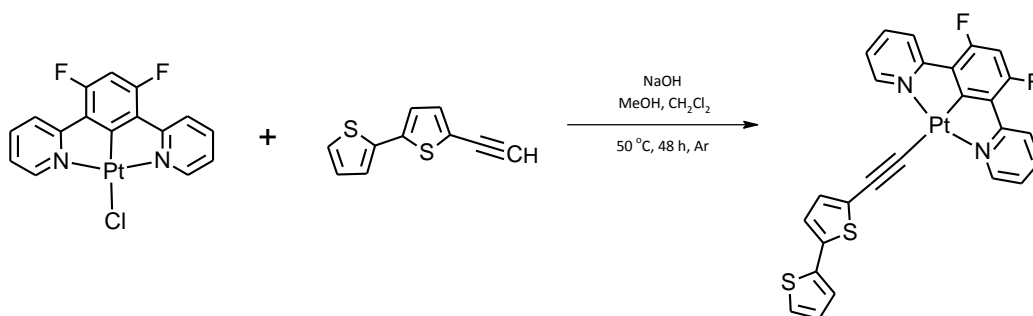
Otrzymywanie [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo](2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)]platyny(II) - **Pt-4** - [Pt(*pir-fen-F2*)(*flu*)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)], używając jako substratów [Pt(*pir-fen-F2*)Cl] oraz 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al_2O_3), stosując jako eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$, (100:1). Produkt otrzymano jako pomarańczowe ciało stałe z wydajnością równą 35%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.61 - 9.41 (m, 2H), 8.17 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.87 (dd, $J = 19.9, 8.1$ Hz, 3H), 7.66 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.59 - 7.54 (m, 2H), 7.35 - 7.27 (m, 3H), 7.20 - 7.11 (m, 2H), 6.44 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 1.96 (m, 4H), 1.15 - 1.03 (m, 4H), 0.68 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.56, 155.26, 150.91, 150.45, 141.27, 138.73, 138.59, 138.56, 130.48, 126.68, 126.63, 126.48, 126.16, 122.82, 122.77, 122.60, 122.54, 122.35, 119.43, 119.20, 113.01, 94.74, 94.47, 55.92, 40.32, 25.94, 23.10, 13.85. HRMS obl. $[\text{M}+\text{H}]^+ = 764.2410$, wyznaczono $[\text{M}+\text{H}]^+ = 764.2375$.

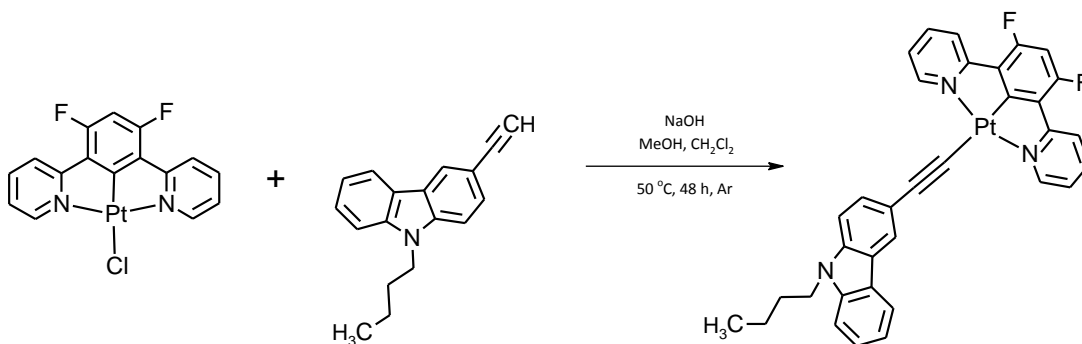
(2,2'-bitiofen-5-yloetynylo)(2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II)

- **Pt-5** - [Pt(*pir-fen-F2*)(*bt*)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)], używając jako substratów [Pt(*pir-fen-F2*)Cl] oraz 5-etynylo-2,2'-bitiofen. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al₂O₃), stosując jako eluent CH₂Cl₂/NEt₃, (100:1). Produkt otrzymano jako zielone ciało stałe, z wydajnością równą 33%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.54 - 9.35 (m, 2H), 8.03 - 7.87 (m, 4H), 7.26 (m, 2H), 7.20 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.05 (m, 2H), 7.03 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.65 (t, *J* = 11.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 182.06, 166.46, 161.58, 158.84, 155.43, 155.03, 152.18, 139.05, 137.97, 134.59, 129.45, 127.93, 123.78, 123.46, 123.40, 123.10, 122.62, 99.62, 77.21. HRMS: obl. [M+H]⁺ = 652.02874, wyznaczono [M+H]⁺ = 652.0144.

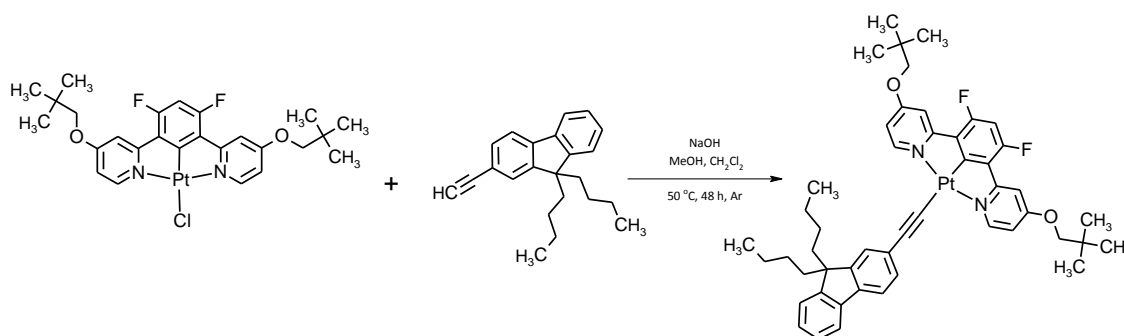
Otrzymywanie [(*N*-butylokarbazol-3-ylo)etynylo](2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II) - **Pt-6** - [Pt(*pir-fen-F2*)(*karb*)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)], używając jako substratów [Pt(*pir-fen-F2*)Cl] oraz *N*-butylo-3-etynylokarbazol. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al₂O₃), stosując jako eluent CH₂Cl₂/NEt₃, (100:1). Otrzymano pomarańczowe ciało stałe z wydajnością równą 72%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.65 (d, *J*_{H-Pt} = 24 Hz, 2H), 8.36 (s, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.97 (m, 4H), 7.74 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.41 (m, 1H), 7.36 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 7.24 (m, 2H),

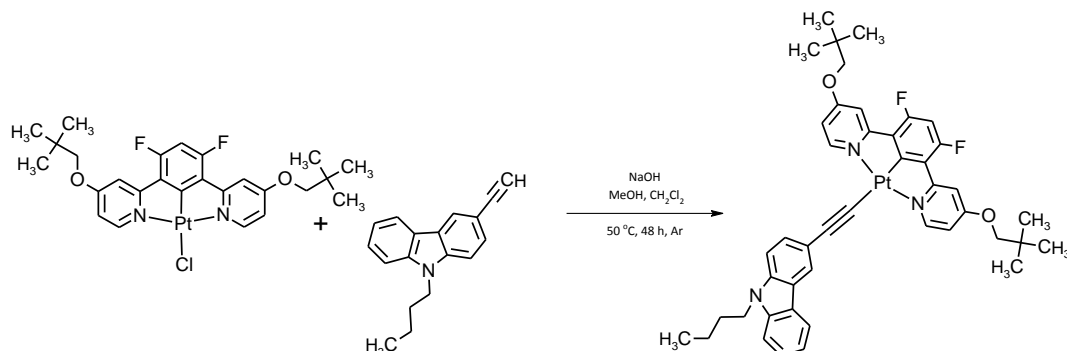
6.67 (t, $J = 11.2$ Hz, 1H), 4.33 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 0.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 155.61, 152.22, 151.32, 140.76, 138.95, 138.89, 138.82, 129.98, 129.74, 125.46, 123.50, 123.39, 123.18, 122.84, 122.77, 122.57, 120.57, 120.46, 118.69, 108.65, 108.30, 100.34, 77.21, 42.90, 31.15, 20.56, 13.86. HRMS: obl. $[\text{M}+\text{H}]^+ = 709.1743$, wyznaczono $[\text{M}+\text{H}]^+ = 709.1710$.

Otrzymywanie [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-C,N,N)platyny(II)
- Pt-7 - [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(flu)]



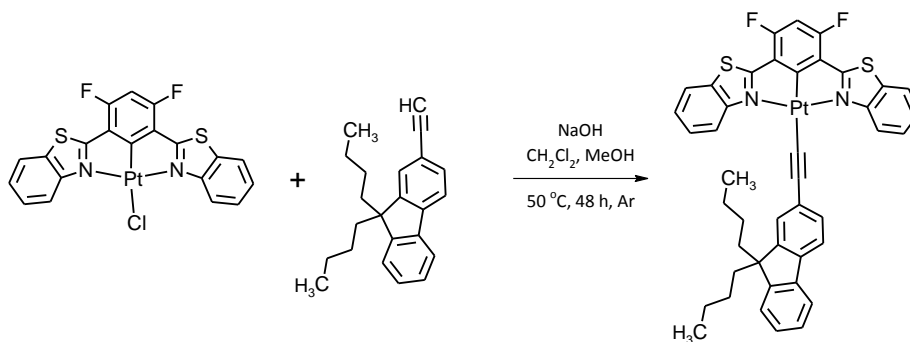
Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1 - [Pt(pir-fen)(flu)]**, używając jako substratów **[Pt(pir-OAlk-fen-F2)Cl]** oraz 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al_2O_3), stosując jako eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$, (100:1). Otrzymano ciało stałe o barwie żółto-żółtej, z wydajnością równą 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.28 (m, 2H), 7.69 (s, 1H), 7.63 (m, 1H), 7.57 (m, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.37 - 7.30 (m, 4H), 6.73 (dd, $J = 6.4, 1.2$ Hz, 2H), 6.63 (t, $J = 11$ Hz, 1H), 3.77 (s, 4H), 1.98 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 1.11 (s, 18H), 0.69 (m, 10H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 169.56, 167.78, 167.32, 167.09, 156.26, 150.90, 150.36, 141.19, 138.59, 130.48, 126.62, 126.49, 126.42, 126.18, 122.70, 119.38, 119.11, 110.07, 109.71, 109.58, 108.18, 107.50, 78.44, 78.26, 78.16, 65.83, 55.97, 54.77, 53.36, 40.34, 31.76, 26.48, 25.82, 23.17, 15.23, 13.75. HRMS: obl. $[\text{M}+\text{H}]^+ = 936.3879$, wyznaczono $[\text{M}+\text{H}]^+ = 936.3878$.

Otrzymywanie [(*N*-butylokarbazol-3-ylo)etynylo](2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenylo-*C,N,N*)platyny(II)
- **Pt-8** - [Pt(*pir-OAlk-fen-F2*)(*karb*)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)], używając jako substratów [Pt(*pir-OAlk-fen-F2*)Cl] oraz *N*-butylo-3-etynylokarbazol. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (Al₂O₃), stosując jako eluent CH₂Cl₂/NEt₃, (100:1). Otrzymano ciało stałe o barwie jasnożółtej, z wydajnością 45%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.44 - 9.15 (m, 2H), 8.34 (s, 1H), 8.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.45 (m, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.37 - 7.31 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 6.72 (m, 2H), 6.64 (m, 1H), 4.31 (m, 2H), 3.81 - 3.70 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.08 (d, *J* = 18.8 Hz, 9H), 1.02 - 0.82 (m, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 206.96, 167.72, 167.55, 167.50, 167.25, 156.33, 152.77, 152.49, 140.82, 140.28, 129.58, 126.15, 124.66, 122.72, 122.40, 120.44, 119.37, 118.62, 111.91, 109.66, 108.94, 108.78, 108.66, 108.42, 108.25, 107.87, 107.76, 107.06, 85.10, 78.56, 78.39, 78.26, 75.05, 42.97, 31.89, 31.16, 30.94, 26.47, 20.75, 13.86. HRMS: obl. [M+H]⁺ = 881.3206, wyznaczono [M+H]⁺ = 881.3211.

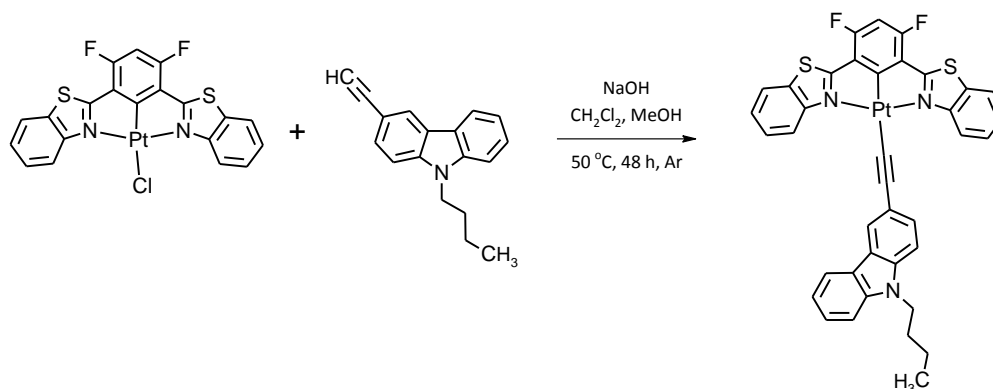
Otrzymywanie [(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo-*C,N,N*)platyny(II) - **Pt-9** - [Pt(*bz-fen-F2*)(*flu*)]



Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)], używając jako substratów [Pt(*bz-fen-F2*)Cl] oraz 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren. Produkt oczyszczono za

pomocą krystalizacji i sączenia na gorąco z MeOH, gdzie wytrącony osad przemyto gorącym MeOH. Otrzymano ciało stałe o barwie złoto-żółtej, z wydajnością równą 68%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10.00 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.73 (m, 4 H), 7.66 (s, 1H), 7.62 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H) 7.58 (m, 2H), 7.38 (m, 6H), 6.06 (s, 1H), 2.05 (m, 4H), 1.23 - 1.10 (m, 4H), 0.75 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 159.96, 151.20, 150.88, 150.43, 141.30, 138.56, 131.68, 129.92, 127.12, 126.79, 126.46, 126.08, 124.35, 123.41, 122.71, 121.41, 120.56, 119.46, 119.25, 89.10, 77.21, 55.87, 54.76, 40.27, 26.22, 23.15, 13.82. HRMS: obl. $[\text{M}+\text{H}]^+ = 876.1852$, wyznaczono $[\text{M}+\text{H}]^+ = 876.1849$.

Otrzymywanie [(*N*-butylokarbazol-3-ylo)etynylo](2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenylo-*C,N,N*)platyny(II) - **Pt-10** - [Pt(*bz-fen-F2*)(*karb*)]

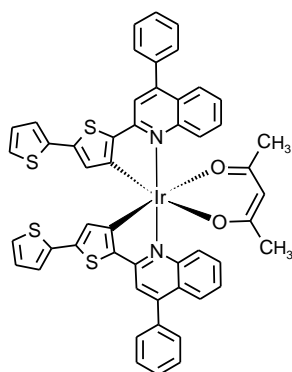


Procedura otrzymywania taka sama jak dla przykładu **Pt-1** - [Pt(*pir-fen*)(*flu*)], używając jako substratów [Pt(*bz-fen-F2*)Cl] oraz *N*-butylo-3-etynylokarbazol. Po reakcji wytrącił się osad, który odsączono, przemyto EtOH oraz heksanem. Osad wysuszono i krystalizowano na gorąco z CHCl_3 , poprzez ogrzewanie w temperaturze wrzenia, oziębienie roztworu powodowało wytrącanie się produktu, który odsączono i przemyto niewielką ilością CHCl_3 . Otrzymano ciało stałe o barwie pomarańczowej, z wydajnością równą 45%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10.13 (d 8.2 Hz, 2H), 8.36 (s, 1H), 8.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.65 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.52 (d, 7.6 Hz, 1H), 7.45 (m, 5H), 7.29 (m, 1H), 4.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.01 - 1.87 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.02 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). HRMS: obl. $[\text{M}+\text{H}]^+ = 821.1178$, wyznaczono $[\text{M}+\text{H}]^+ = 821.1177$.

4. Podsumowanie i wnioski

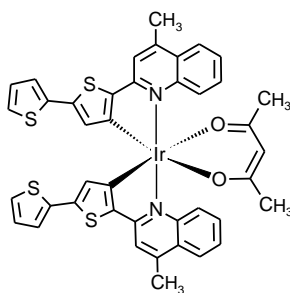
Niniejsza praca doktorska jest poświęcona syntezie i badaniu właściwości fizykochemicznych (elektronowych, absorpcyjnych i luminescencyjnych) etynylowych i cyklometalowanych kompleksów irydu(III) i platyny(II). Otrzymane związki można podzielić na trzy grupy: bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III), aryloetynylowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) oraz aryloetynylowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II).

Gdy chodzi o pierwszą grupę związków, to zsyntezowano pięć nieopisanych do tej pory w literaturze, heteroleptycznych (kationowych i obojętnych) bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III), w których ligandami CN cyklometalującymi były 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinolinian (**q-bt-Ph**) i 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinolinian (**q-bt-Me**). Rolę ligandów pomocniczych w tych kompleksach pełniły acetyloacetonian (**acac**) i 2-pirydynokarboksylan (**pic**) w kompleksach obojętnych, a 1,10-fenantrolina (**phen**) i 2,2'-bipirydyna (**bpy**) w kompleksach kationowych.



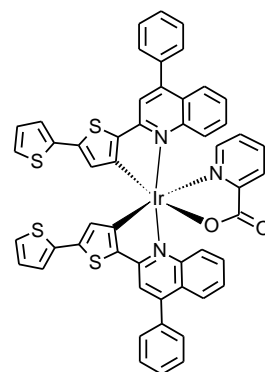
[Ir(q-bt-Ph)₂(acac)]

(1)



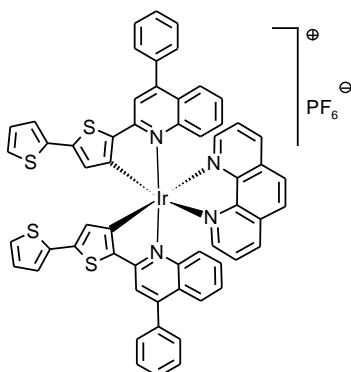
[Ir(q-bt-Me)₂(acac)]

(2)



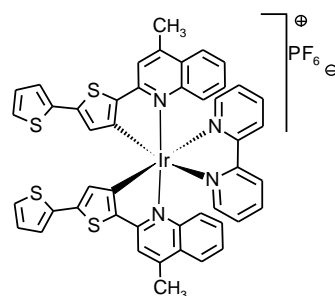
[Ir(q-bt-Ph)₂(pic)]

(3)



[Ir(q-bt-Ph)₂(phen)]PF₆

(4)



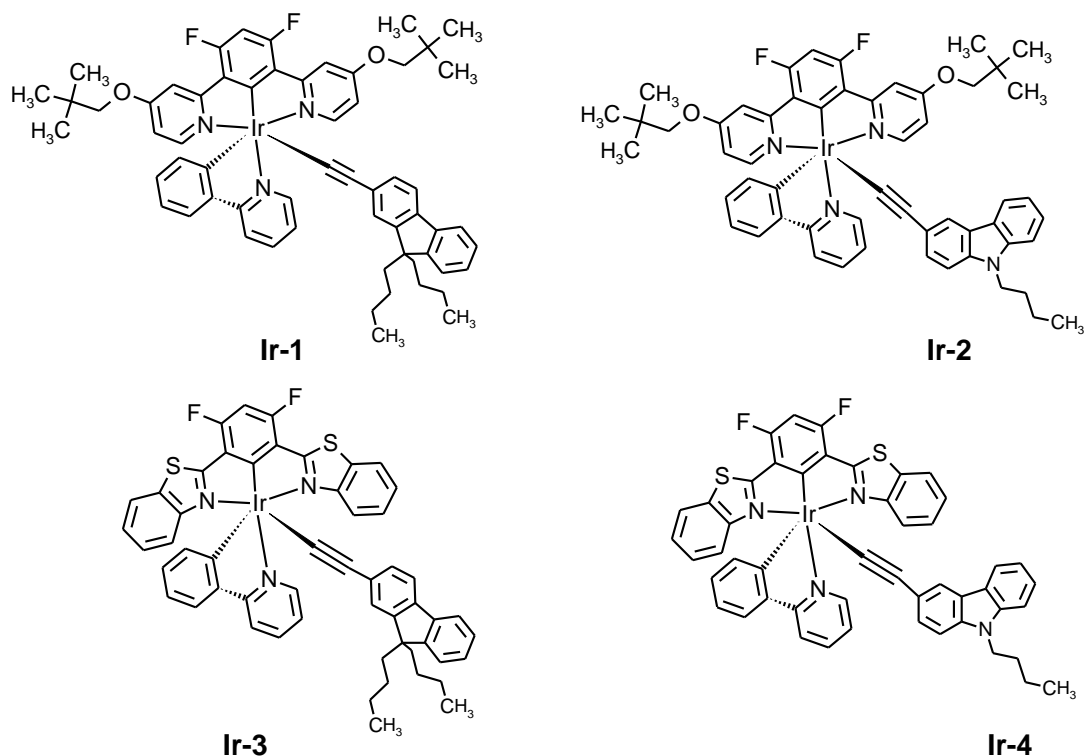
[Ir(q-bt-Me)₂(bpy)]PF₆

(5)

Otrzymane bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III) absorbują światło w bardzo szerokim zakresie - od 270 do 536 nm, przy czym kationowe kompleksy (z ligandami **bpy** i **phen**) wykazują absorpcję w węższym zakresie niż obojętne. Wynika to z bardzo niskich wartości mocy oscylatora przejść elektronowych HOMO-LUMO (dla kompleksów kationowych), odpowiedzialnych za maksimum absorpcji długofalowego pasma. Wszystkie otrzymane związki emitują światło w roztworze CH₂Cl₂ przy około 700 nm. Z niniejszych badań wynika, że zwiększenie gęstości elektronowej w ligandzie cyklometalującym (poprzez wprowadzenie dodatkowego pierścienia tiofenowego) powoduje wzrost długości fali emisji. Czasy zaniku luminescencji wynoszą od 4.6 do 5.1 μs, a wydajności kwantowe od 9.6 do 12.1%. Luminescencja w bis-cyklometalowanych kompleksach irydu(III) następuje z mieszanego stanu wzbudzonego ³MLCT/³LC.

Syntezy kolejnych dwóch grup związków irydu(III) i platyny(II), posiadających w swojej strukturze ligandy NCN cyklometalujące i aryloetynyłowe, poprzedziło otrzymanie prekursorów tych ligandów. Prekursory te zsyntezowano wychodząc ze związków dostępnych handlowo (np. 2-bromobenzotiazolu) bądź otrzymanych w ramach niniejszej dysertacji (np. 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny). Syntezy przeprowadzono opierając się na procedurach literaturowych (niekiedy modyfikowanych) lub własnych. Otrzymano następujące prekursory ligandów NCN cyklometalujących: 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzen (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)benzen (**pir-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)benzen (**pir-OAlk-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)benzen (**bz-fen-F2**) oraz 2,4-difluoro-1,5-bis(6-metoksybenzotiazol-2-ylo)benzen (**bz-OMe-fen-F2**). Gdy chodzi o prekursory ligandów aryloetynyłowych to otrzymano 5-etynylo-2,2'-bitiofen (**bt**), 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren (**fl**) oraz N-butylo-3-etynylokarbazol (**kb**).

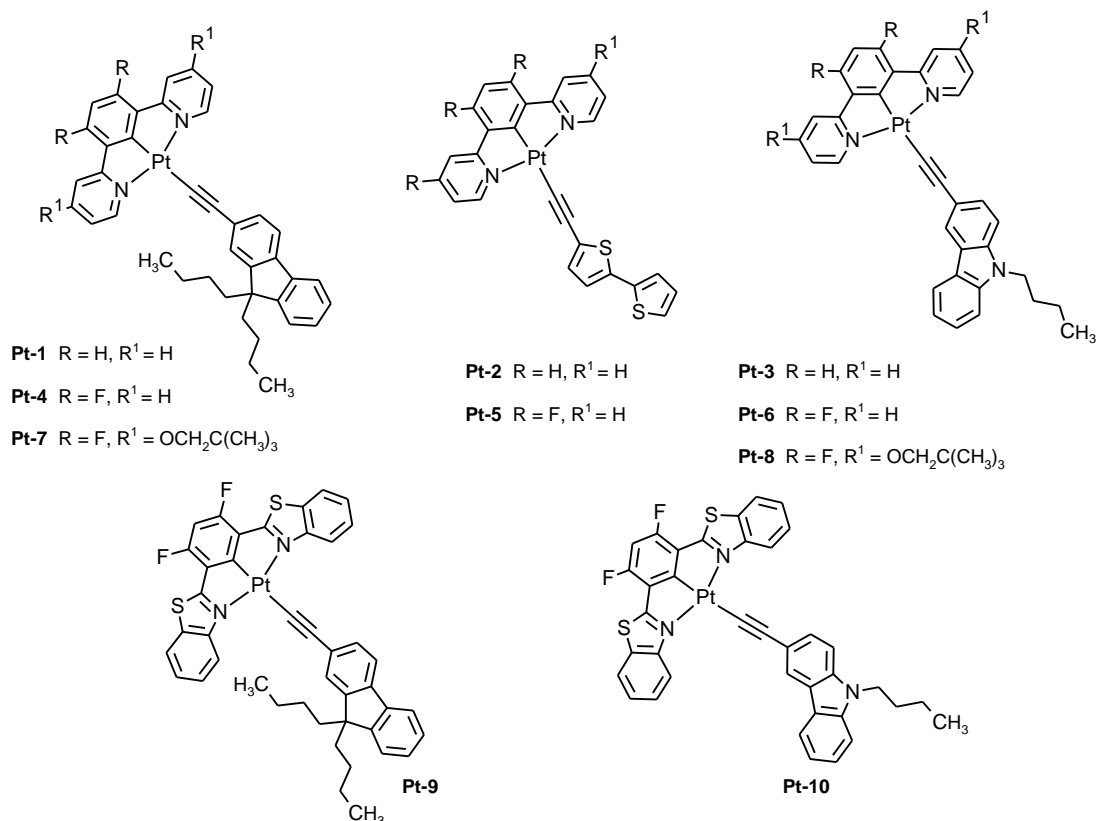
Drugą grupą docelowych kompleksów były aryloetynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III). Otrzymano cztery tego typu kompleksy - **Ir-1** - [Ir(**pir-OAlk-fen-F2**)(**flu**)], **Ir-2** - [Ir(**pir-OAlk-fen-F2**)(**karb**)], **Ir-3** - [Ir(**bz-fen-F2**)(**flu**)] oraz **Ir-4** - [Ir(**bz-fen-F2**)(**karb**)]. Substratami były ich chlorkowe analogi - [Ir(**pir-OAlk-fen-F2**)(**ppy**)Cl] oraz [Ir(**bz-fen-F2**)(**ppy**)Cl], a wydajności syntez mieściły się w przedziale od 55 do 73%.



Dzięki obliczeniom TD-DFT ustalono, że orbitale HOMO aryloetynowych kompleksów irydu lokalizują się na orbitalach d atomu irydu i na orbitalach π liganda aryloacetylenowego. Natomiast orbitale LUMO zlokalizowane są na orbitalach π^* ligandów NCN cyklometalujących. Kompleksy **Ir-1** - **Ir-4** absorbują światło w węższym zakresie (od 237 do 451 nm) niż ich chlorkowe analogi, natomiast emitują światło w roztworze o długości fali od 406 do 560 nm. Obecność liganda bis(pirydyn-2-yl)fenylowego w cyklometalowanych kompleksach irydu(III) (**Ir-1**, **Ir-2**) powoduje emisję światła o krótszych długościach fali i znacznie krótszych czasach zaniku luminescencji ($\lambda_{\text{maxIr-1}} = 406 \text{ nm}$, $\tau_{\text{Ir-1}} = 0.74 \text{ ns}$; $\lambda_{\text{maxIr-2}} = 505 \text{ nm}$, $\tau_{\text{Ir-2}} = 77 \text{ ns}$) w porównaniu do kompleksów z ligandem benzotiazolowym (**Ir-3**, **Ir-4**) ($\lambda_{\text{maxIr-3}} = 556 \text{ nm}$, $\tau_{\text{Ir-3}} = 0.29 \mu\text{s}$; $\lambda_{\text{maxIr-4}} = 564 \text{ nm}$, $\tau_{\text{Ir-4}} = 0.31 \mu\text{s}$). Wydajności kwantowe emisji etynylowych kompleksów irydu(III) wynoszą od 5.5 do 44%. W związkach **Ir-2** - **Ir-4** emisja ma miejsce z mieszanych stanów $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$, z dominującym udziałem stanu $^3\text{MLCT}$. Bardzo krótki czas zaniku luminescencji w przypadku kompleksu **Ir-1** nie do końca jest zrozumiały, a określenie charakteru emisji kompleksu **Ir-1** wymaga dalszych badań. Dla wszystkich związków (oprócz **Ir-3**) maksimum emisji w ciele stałym jest batochromowo przesunięte w stosunku do wartości maksimum emisji w roztworze.

Trzecią grupą otrzymanych kompleksów były aryloetynowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II) o wzorze ogólnym $[\text{Pt}(\text{NCN})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar})]$, które zsyntezowano

wychodząc z ich chlorkowych analogów - $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$. Modyfikując procedury literaturowe (zarówno gdy chodzi o syntezy jak i wydzielanie czystych indywiduów), opisane dla związków strukturalnie podobnych, otrzymano 10 nieopisanych do tej pory w literaturze, aryloetynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny(II) oraz dwa nowe, chlorkowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II). Ligandami NCN cyklometalującymi w tych kompleksach były 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo)fenyl (**pir-OAlk-fen-F2**) oraz 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenyl (**bz-fen-F2**). Z kolei ligandami aryloacetylidenowymi były (2,2'-bitiofen-5-ylo)-etynyl (**bt**), (9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynyl (**fl**) oraz (N-butylokarbazol-3-ylo)etynyl (**kb**). Wyjściowe, chlorkowe kompleksy $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ otrzymano z wydajnościami od 58 do 90% - posłużyły one jako substraty do syntez aryloetynylowych kompleksów **Pt-1** - **Pt-10**, które otrzymano z wydajnościami od 18 do 72%.



Zsyntezowane, aryloetynylowe kompleksy platyny(II) absorbują światło w zakresie od 280 do 440 nm, a emitują (w roztworze) od 413 do 580 nm. Odnotowano znaczne zmiany w długości fali emitowanego światła w zależności od charakteru podstawników w ligandzie

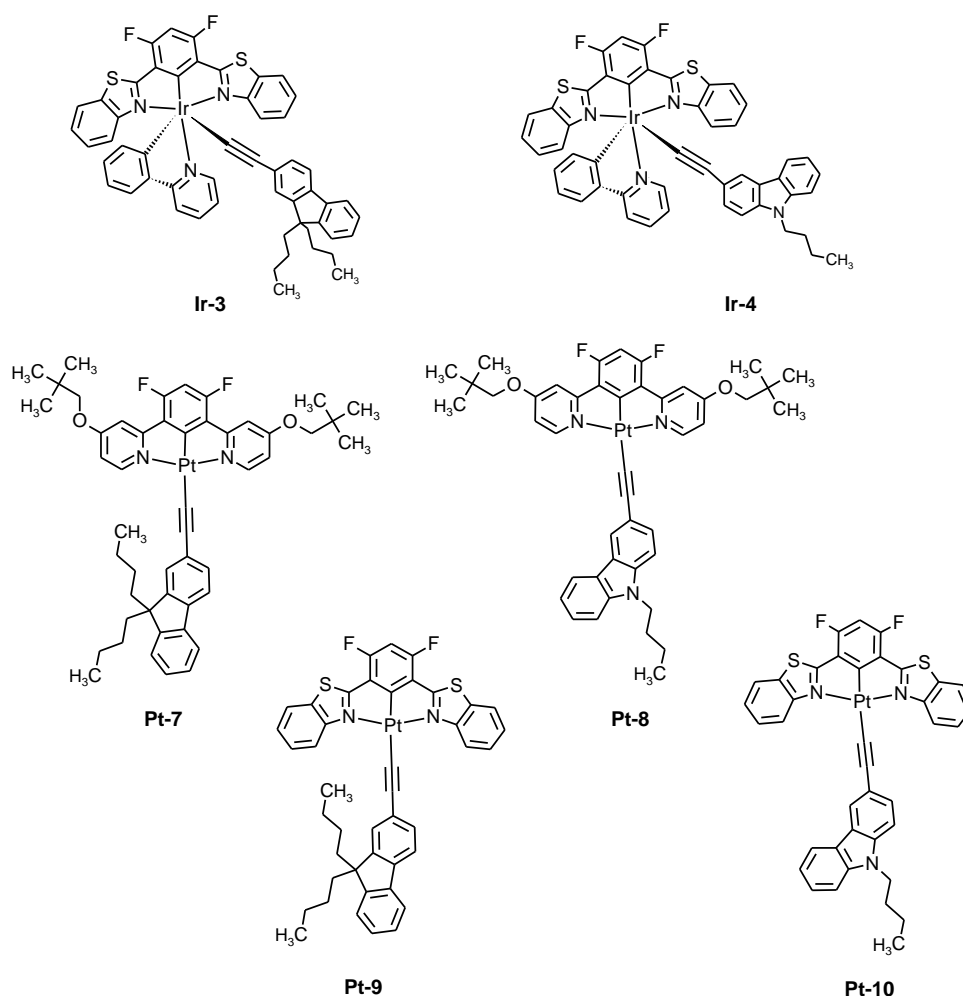
NCN cyklometalującym. Obecność grup elektronoakceptorowych, w centralnym pierścieniu w pozycji meta do wiązania Pt-C, powoduje hipsochromowe przesunięcie maksimum emisji. Jeszcze głębsze hipsochromowe przesunięcie maksimum emisji powoduje obecność grup elektronodonorowych w pozycja para pierścienia pirydynowego liganda NCN cyklometalującego. Natomiast zmiana pierścienia pirydynowego na benzotiazolowy powoduje batochromowe przesuwanie się emisji. Wyznaczone czasy zaniku luminescencji dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-10** wahają się od 0.0044 μ s do 1 μ s. Najkrótsze czasy życia stanów wzbudzonych odnotowano dla związków z ligandem z grupami alkoksylowymi w pierścieniach pirydynowych (**pir-OAlk-fen-F2**) **Pt-7** i **Pt-8**, a najdłuższy dla kompleksu **Pt-6** - [**Pt(pir-fen-F2)(karb)**]. Wydajności kwantowe emisji dla etynyłowych kompleksów platyny wahały się od 1.3 do 12.1%, przy czym kompleksy z ligandem **bz-fen-F2** (**Pt-9**, **Pt-10**) charakteryzują się największą wydajnością kwantową luminescencji. Subtelna struktura widm luminescencyjnych, przy zróżnicowanych czasach życia stanów wzbudzonych dla kompleksów **Pt-1** - **Pt-10**, świadczy o emisji z mieszanych stanów wzbudzonych $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$. Emisja w cieple stałym dla aryloetynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny (oprócz **Pt-9**) zachodzi ze stanu wzbudzonego tzw. ekscimeru, stąd jest ona mocno przesunięta batochromowo (590 - 630 nm) w stosunku do emisji w roztworze. Kompleks **Pt-9** charakteryzuje się subtelnym widmem emisyjnym w cieple stałym, o maksimach emisji 550 i 592 nm, których wartości są takie same jak maksimów emisji w roztworze.

Duże, rozbudowane (gdy chodzi o układy aromatyczne) ligandy NCN cyklometalujące jak i aryloetynyłowe sprzyjają oddziaływaniom międzycząsteczkowym w cieple stałym, zarówno w kompleksach irydu(III) jak i platyny(II), w wyniku czego emisja w cieple stałym jest przesunięta w kierunku dłuższych fal. Wyjątek jaki odnotowano, stanowią kompleksy **Ir-3** i **Pt-9**, oba w swojej strukturze posiadają jako ligand NCN cyklometalujący 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)fenyl (**bz-fen-F2**), a jako ligand etynyłowy (9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-etynyl (**fl**).

Wszystkie związki zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ^1H NMR i ^{13}C NMR. Ponadto wyznaczono ich masy molowe za pomocą wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS).

Otrzymane związki są bardzo dobrymi, potencjalnymi materiałami, do wykorzystania ich jako warstwy aktywne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Najlepszymi materiałami do organicznych diod elektroluminescencyjnych są związki, które wykazują

wysokie wydajności kwantowe, posiadają czas zaniku luminescencji około 1 μ s lub krótszy, emitują światło czerwone, zielone i niebieskie w wyniku niewielkich zmian w strukturze chemicznej, nie posiadają ładunku (by uniknąć migracji pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego), są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych oraz nie ulegają agregacji (która prowadzi do samowygaszania emisji) [143]. Uwzględniając powyższe, najbardziej obiecujące pod względem aplikacyjnym, wydają się etynyłowe kompleksy platyny z ligandami **pir-OAlk-fen-F2** i **bz-fen-F2** (**Pt-7** - **Pt-10**) oraz etynyłowe kompleksy irydu z ligandem **bz-fen-F2** - **Ir-3** i **Ir-4**.



Przedstawione powyżej, wyselekcjonowane kompleksy charakteryzują się wysokimi wydajnościami kwantowymi, odpowiednimi czasami zaniku luminescencji oraz dobrą lub względnie dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych. Zostaną poddane badaniom aplikacyjnym - w ramach wieloletniej współpracy z zespołem Pani Prof. Ewy Schab-Balcerzak.

5. Literatura

- [1] O. Usluer, S. Demic, D. A. M. Egbe, E. Birckner, C. Tozlu, A. Pivrikas, A. Montaigne Ramil, N. Serdar Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 4152-4161.
- [2] C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4418-4441.
- [3] H. W. Hong, T. M. Chen, *Mat. Chem. Phys.*, **2007**, *101*, 170-176.
- [4] E. Baranoff, J. H. Yum, M. Graetzel, Md.K. Nazeeruddin, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2661-2670.
- [5] M S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7970-7977.
- [6] P. Ivanov, P. Petrova, S Stanimirov, R Tomova, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2017**, *794*, 012021.
- [7] P. Brulatti, R.J. Gildea, J. A. K. Howard, V. Fattori, M. Cocchi, J. A. Gareth Williams, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3813 –3826.
- [8] J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J.A. Gareth Williams, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2401-2425.
- [9] A. K.-W. Chan, E. S.-H. Lam, A. Y.-Y. Tam, D. P.-K. Tsang, W. H. Lam, M.-Y. Chan, W.-T. Wong, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 13910 - 13924.
- [10] L. Murphy, P. Brulatti, V. Fattori, M. Cocchi, J. A. Gareth Williams, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5817-5819.
- [11] J. Kuwabara, T. Namekawa, E. Sakabe, M.Haga, T.i Kanbara, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *845*, 189-195.
- [12] T.Giridhar, T.-H. Han, W. Cho, Chinnusamy Saravanan, T.-W. Lee, S.-H. Jin, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8260 - 8264.
- [13] J. Kuwabara, T. Namekawa, M. Haga, T. Kanbaram, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 44-46.
- [14] D. Chen, L. Han, D. Liu, K. Ye, Y. Liu, J. Zhang, Y. Wang, *RSC Adv.*, *2015*, **5**, 18328-18334.
- [15] A.Slodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, G. Szafraniec-Gorol, A. Chrobok, B. Marcol, S. Krompiec, M. Matussek, *Eur. J. Org.*, **2016**, *23*, 4020-4031.

- [16] Z. Zhao, X. Xu, F. Wang, G. Yu, P. Lu, Y. Liu, D. Zhu, *Synthetic Met.*, **2006**, *156*, 209-214
- [17] J. Kalinowski, M. Cocchi, L. Murphy, J.A.G. Williams, V. Fattori, *Chemical Physics*, **2010**, *378*, 47-57
- [18] T. Zhang, H. Dai, J. Li, *Displays*, **2013**, *34*, 447-451.
- [19] K. H. Lee, Y. S. Kwon, J. Y. Lee, S. Kang, K. Soo Yook, S. O. Jeon, J. Y. Lee, Seung S. Yoon, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12994-13006.
- [20] Y. Lu, M-Y. Zhang, Y. Shang, H. XUu, B. Wei, Z. Wang, *J. Shanghai. Univ. (Engl Ed)*, **2011**, *15*, 256-261.
- [21] L. Xiao, S.-J. Su, Y. Agata, H. Lan, J. Kido, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1271-1274.
- [22] J. Emsley, "Iridium. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements", Oxford, England, **2003**, Oxford University Press, 201-204.
- [23] E. Zysman-Colman, Iridium(III) In Optoelectronic and Photonics Applications, Wiley, **2017**.
- [24] J. Zhang, L. Zhou, H.A. Al-Attar, K. Shao, L. Wang, D. Zhu, Z. Su, M.R. Bryce, A.P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 4667-4677.
- [25] A. M. Bünzli, H. J. Bolink, E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. M. Junquera-Hernández, M. Neuburger, E. Ortí, A. Pertegás, J. J. Serrano-Pérez, D. Tordera, J. A. Zampese, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 738-750.
- [26] C. D. Sunesh, O. Sunseong, M. Chandran, D. Moon, Y. Choe, *Mat. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 173-178.
- [27] Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai, Y. Nakabayashi, *J. Photoch. Photob. A*, **2011**, *222*, 203-209.
- [28] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, *J. Organom. Chem.*, **2009**, *694*, 2705-2711.
- [29] E. I. Mayo, K. Kilsa, T. Tirrell, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M.E. Thompson, N.S. Lewis, H.B. Gray, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, *5*, 871-873.
- [30] C. Dragonetti, A. Valore, A. Colombo, S. Righetto, V. Trifiletti, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *388*, 163-167.

- [31] J. Li, G.Dong, L. Duan, D. Ma, T. Hu, Y. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 51294-51297.
- [32] Y. Zhou, S. Han, G. Zhou, W.-Y. Wong, V. A. L. Roy, *App. Phys. Lett.*, **2013**, *102*, 083301.
- [33] a) R. Gao, D.G. Ho, B. Hernandez, M. Selke, D. Murphy, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14828-14829. b) S. Takizawa, R. Aboshi, S. Murata, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, *10*, 895-903.
- [34] S. Takizawa, C. Pérez-Bolívar, P. Anzenbacher, Jr., S. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *19*, 3975-3979.
- [35] D.-L. Ma, V. Pui-Yan Ma, D. Shiu-Hin Chan, K.-H. Leung, H.-Z. He, C.-H. Leung, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 3087-3113.
- [36] Q. Zhao, S. Liu, F. Li, T. Yi, C. Huang, *Dalton Trans.*, **2008**, 3836-3840.
- [37] K. Kam-Wing Lo, K. Yin Zhang, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 12069-12083.
- [38] Y. Geldmacher, I. Kitanovic, H. Alborzinia, K. Bergerhoff, R. Rubbiani, P. Wefelmeier, A. Prokop, R. Gust, I. Ott, S. Wolfl, W.S. Sheldrick, *Chem. Med. Chem.*, **2011**, *6*, 429-439.
- [39] B. Tong, H.-Y. Ku, I.-J. Chen, Y. Chi, H.-C. Kao, C.-C. Yeh, C.-H. Chang, S.-H. Liu, G.-Hs. Leec, P.-T. Chou, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 3460—3471.
- [40] A. Colombo, F. Fiorini, D. Septiadi, C. Dragonetti, F. Nisic, A. Valore, D. Roberto, M. Mauro, L. De Cola, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 8478-8487.
- [41] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8790-8797.
- [42] S. Guo, T. Huang, S. Liu, K. Y. Zhang, H. Yang, J. Han, Q. Zhao, W. Huang, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 348-360.
- [43] M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1974**, *47*, 767-768
- [44] F. Scarpelli, A. Ionescu, L. Ricciardi, P. Plastina, I. Aiello, M. La Deda, A. Crispini, M. Ghedinia, N. Godbert, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 17264-17273.
- [45] Q. Zhao, C. Y. Jiang, M. Shi, F. Y. Li, T. Yi, Y. Cao and C. H. Huang, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3631-3638.

- [46] V. G. Sree, W. Cho, S. Shin, T. Lee, Y.-S. Gal, M. Song, S.-H. Jin, *Dyes and Pigments*, **2017**, *139*, 779-787.
- [47] T. Giridhar, C. Saravanan, W. Cho, Y. G. Park, J. Y. Lee, S.-H. Jin, *Chem. Comm.*, **2014**, *50*, 4000-4002.
- [48] K.P. S. Zanoni, B. K. Kariyazaki, A. Ito, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, N. Y. Murakami Iha, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 4089-4099.
- [49] S. Lee, S.-O. Kim, H. Shin, H.-J. Yun, K. Yang, S.-K. Kwon, J.-J. Kim, Y.-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14321-14328.
- [50] Y. Tamura, Y. Hisamatsu, S. Kumar, T. Itoh, K. Sato, R. Kuroda, S. Aoki, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 812-833.
- [51] T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1455-1458.
- [52] M. C. DeRosa, D. J. Hodgson, G. D. Enright, B. Dawson, C. E. B. Evans, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7619-7626.
- [53] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, J. Zhao, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 2388-2398.
- [54] C. Ji, L. Yin, K. Li, L. Wang, X. Jiang, Y. Sun, Y. Li, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 31606-31614.
- [55] G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, M. Filapek, B. Boharewicz, A. Iwan, M. Jaworska, L. Żur, M. Softys, J. Pisarska, I. Grudzka-Flak, S. Czajkowska, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *Mat. Chem. Phys.*, **2015**, *162*, 498-508.
- [56] S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14129-14135.
- [57] C. Girardot, G. Lemerrier, J.-C. Mulatier, C. Andraud, J. Chauvin, P. L. Baldeck, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 1753-1758.
- [58] A. J. Wilkinson, H. Puschmann, J. A. K. Howard, C. E. Foster, J. A. Gareth Williams, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8685-8699.
- [59] L. F. Gildea, A. S. Batsanov, J. A. G. William, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 10388-10393.
- [60] S. Obara, M. Itabashi, F. Okuda, S. Tamaki, Y. Tanabe, Y. Ishii, K. Nozaki, M. Hag, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8907-8921.

- [61] L. Yang, F. Okuda, K. Kobayashi, K. Nozaki, Y. Tanabe, Y. Ishii, M.Haga, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7154-7165.
- [62] T. Liu, H.-X. Zhang, X. Shu, B.-H. Xia, *Dalton Trans.*, **2007**, 1922-1928.
- [63] W. Sotoyama, T. Satoh, H. Sato, A. Matsuura, N. Sawatari, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9760-9766.
- [64] A. J. Wilkinson, A. E. Goeta, C. E. Foster, J. A. Gareth Williams, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6513-6515.
- [65] X. Zhou, P. L. Burn, B. J. Powell, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 5266–5273.
- [66] Y. You, S. Y. Par, *Dalton Trans.*, **2009**, 1267-1282.
- [67] P. J. Hay, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1634 - 1641.
- [68] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12971-12979.
- [69] Y. You, S.Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12438-12439.
- [70] M. Bandini, M. Bianchi, G. Valenti, F. Piccinelli, F. Paolucci, M. Monari, A. Umani-Ronchi, M. Marcaccio, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 1439-1448
- [71] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704-1711.
- [72] D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, M. Z. Shafikov, A. M. Prokhorov, D. W. Bruce, J. A. G. Williams *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3804-3815.
- [73] P. Tao, Y. Miao, Y. Zhang, K. Wang, H. Li, L. Li, X. Li, T. Yang, Q. Zhao, H. Wang, S. Liu, X. Zhou, B. Xu, W. Huang, *Org. Electron.*, **2017**, *45*, 293-301.
- [74] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *241*, 1-26.
- [75] Y.-N. Liu, S.-F. Wang, Y.-T. Tao, W. Huang, *Chinesse Chem. Lett.*, **2016**, *27*, 1250-1258.
- [76] S. Liu, G. Zhang, J. Lu, J. Jia, W. Li, I. Huang, Yong Cao, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 4372-4379.

- [77] P. Wu, E. L.-M. Wong, D.-L. Ma, G. S.-M. Tong, K. -M. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 3652 - 3656.
- [78] C.-K. Koo, K.-L. Wong, C. W.-Y. Man, Y.-W. Lam, L. K.-Y. So, H.-L. Tam, S.-W. Tsao, K.-W. Cheah, K.-C. Lau, Y.-Y. Yang, J.-C. Chen, M. H.-W. Lam, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 872-878.
- [79] P. Shao, Y. Li, W. Sun, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 1172-1179.
- [80] P. Shao, Y. Li, J. Yi, T. M. Pritchett, W. Sun, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4507-4517.
- [81] A. Maroń, K. Czerwińska, J. G. Małecki, B. Machura, A. Szłapa-Kula, S. Krompiec, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 1071-1078.
- [82] S. Cummings, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 449-478.
- [83] J. A. Gareth Williams, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 205-268.
- [84] G.R. Freeman, J.A. G. Williams, *Top. Organomet. Chem.*, **2013**, *40*, 89-130.
- [85] Z. Wang, E. Turner, V. Mahoney, S. Madakuni, T. Groy, J. Li, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11276-11286.
- [86] E. Rossi, A. Colombo, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, J. A. Gareth Williams, M. G. Lobello, F. De Angelis, S. Fantacci, I. Ledoux-Rak, A. Singh, J. Zyss, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 9875 - 9883.
- [87] S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, J. A. Gareth Williams, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9690-9703.
- [88] D. L. Rochester, S. Develay, S. Zalis, J. A. Gareth Williams, *Dalton Trans.*, **2009**, 1728-1741.
- [89] A. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403-424.
- [90] J. K. Jawad; R. J. Puddephatt, M. A. Stalteri., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 332-337.
- [91] Y. Chen, K. Li, W. Lu, S. Sin-Yin Chui, C.-W. Ma, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9909 -9913.
- [92] R. Liu, H. Chen, J. Chang, Y. Li, H. Zhu, W. Sun, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 160-171.
- [93] J. B. Seneclauze, P. Retailleau, R. Ziessel, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1412-1416.

- [94] A. F. Rausch, L. Murphy, J. A. Gareth Williams, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 312–319.
- [95] S. J. Choi, J. Kuwabara, Y. Nishimura, T. Arai, T. Kanbara, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 65–67.
- [96] C.-J. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, T. Shinmyozu, J.-S. Yang, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 4978–4989.
- [97] W. A. Tarran, G. R. Freeman, L. Murphy, A. M. Benham, R. Katakya, J. A. Gareth Williams, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5738–5749.
- [98] S. Katagiri, R. Sakamoto, H. Maeda, Y. Nishimori, T. Kurita, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 5088 - 5096.
- [99] N. Miyaura, „Metal-Catalysed Cross-Coupling Reaction”, **2004**, 1, Wiley-VCH, 41.
- [100] A. Suzuki, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B.*, **2004**, *80*, 359-370.
- [101] E. Rossi, L. Murphy, P. L. Brothwood, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, M. Cocchi, J. A. Gareth Williams, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 15501-15510.
- [102] A. Słodek, M. Filapek, G. Szafraniec, I. Grudзка, W. A. Pisarski, J. G. Malecki, L. Żur, M. Grela, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, *14*, 5256-5264.
- [103] T.B. Fleetham, Z. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 7338-7343.
- [104] G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, M. Filapek, B. Boharewicz, A. Iwan, M. Jaworska, L. Żur, M. Soltys, J. Pisarska, I. Grudзка-Flak, S. Czajkowska, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *Mat. Chem. Phys.*, **2015**, *162*, 498-508.
- [105] K. Okamoto, T. Kanbara, T. Yamamoto, A. Wada, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4026-4029.
- [106] F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 559-562
- [107] A. Jankowiak, P. Kaszynski, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 7441-7448.
- [108] M. Ichikawa, T. Yamamoto, H.-G. Jeon, K. Kase, S. Hayashi, M. Nagaoka, N. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 6765-6773.
- [109] Q. He, Z. Zhang, J.T. Brewster, V. M. Lynch, S. K. Kim, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 9779 - 9782.

- [110] S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, S.Kula, A. Słodek, Ł. Skórka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, *Synthetic Met.*, **2013**, *165*, 7-16.
- [111] S. Ho Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2005-2007.
- [112] T. Zhao, Z. Liu, Y. Song, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7422-7432.
- [113] T.-C. Lin, C.-Y. Liu, B.-R. Huang, J.-H. Lin, Y.-K. Shen, C.-Y. Wu, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *3*, 498-508.
- [114] B. Czaplinska, A. Maron, J. G. Malecki, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, W. Danikiewicz, R. Musiol, A.Słodek, *Dyes Pigments*, **2017**, *144*, 119-132.
- [115] S. Z. Jin, D., Yuting, K. Jingyan, Z. Xiaoni, X. Yinfeng, C. Ruixi, W. Qianqian; S. Xitao, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2014**, *51*, 683-689.
- [116] D. Ma, T. Tsuboi, Y. Qiu, L. Duan, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1603253-16032786.
- [117] G.H. V. Bertrand, L. Torteche, V. Gandon, C. Aubert, D. Fichou, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 8663-8666.
- [118] M. Reig, C. Gozálvez, R. Bujaldona, G. Bagdziunas, K. Ivaniuk, N. Kostiv, D. Volyniuk, Juozas V. Grazulevicius, Dolores Velasco, *Dyes Pigments*, **2017**, *137*, 24-35.
- [119] A. Tigreros, V. Dhas, A. Ortiz, B. Insuasty, N. Martín, L. Echegoyen, *Sol. Energ. Met. Sol. C.*, **2014**, *121*, 61-68.
- [120] K. P. S. Zanoni, M. S. Sanematsu, N. Y. M. Iha, *Inorg. Chem. Comm.*, **2014**, *43*, 162-164.
- [121] Y. You, W. Nam, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7061-7084.
- [122] L. Di, "Organometallic Phosphors for OLEDs Lighting", *Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion*, Springer, **2015**.
- [123] T. Tsuboi, W. Huang, *Isr. J. Chem.*, **2014**, *54*, 885 - 896.
- [124] C.-H. Yang, S.-W. Li, Y. Chi, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7770-7780.
- [126] L. Flamigni, B. Ventura, F. Barigelli, E. Baranoff, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1312-1318.

- [127] O. V. Dolotova, O. L. Kaliya, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2007**, *33*, 111-115.
- [128] K. Seuber, *Liebigs Ann. Chem.*, **1881**, *207*, 36.
- [129] M. E. Casida, J. M. Seminario, "Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry", Elsevier, Amsterdam, **1996**, *4*, 391.
- [130] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [131] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789.
- [132] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acc.*, **1997**, *97*, 119-124.
- [133] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 3313-3320.
- [134] W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chern. Phys.*, **1994**, *100*, 7535-7542.
- [135] A. Vogler, H. Kunkely, "Luminescent Metal Complexes: Diversity of Excited States", *Top. Curr. Chem.*, *Springer*, **2001**.
- [136] R. D. Costa, F. J. Cespedes-Guirao, E. Orti, H J. Bolink, J. Gierschner, F. Fernandez-Lazaro, A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, **2009**, 3886-3888..
- [137] <https://www.chemcraftprog.com>
- [138] <http://www.chemission.com>

- [139] E. Garoni, E. Lucenti, S. Righetto, D. Roberto, J. A. Gareth Williams, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 1179-1185.
- [141] I. Shigeru, Y. Shigeyuki, M. Takeshi, N. Hiroyuki, F. Hideki, S. Yoshiaki, *Dyes Pigments*, **2012**, 95, 695 - 705.
- [142] P. Coppo, E. A. Plummer, L. De Cola, *Chem. Commun.*, **2004**, 1774 - 1775.
- [143] L. F. Gildea, J. A. G. Williams, *Organic Light-Emitting Diodes, Materials, Devices and Applications*, **2013**, 77-113.
- [144] G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, M. Siwy, M. Filapek, M. Matussek, D. Zych, S. Mackowski, D. Buczynska, J. Grzelak, K. Erfurt, A. Chrobok, S. Krompiec, *Opt. Mater.*, **2016**, 62, 543-552.

6. Dorobek naukowy

A. Publikacje, patenty

1. A. Słodek, M. Filapek, G. Szafraniec, I. Grudzka, W. A. Pisarski, J. G. Malecki, L. Żur, M. Grela, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *Eur. J. Org.Chem.*, **2014**, 14, 5256-5264.
2. N. Kuźnik, G. Szafraniec-Gorol, L. Oczeł, A. Grucela, P. Jewuła, A. Kuźnik, P. Zassowski, W. Domagała, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 769, 100-105.
3. S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka-Flak, A. Słodek, S. Kula, J. G. Malecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek, A. Szłapa, M. Pajak, D. Blach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan, *Molecules*, **2015**, 20, 4565-4593.
4. G. Szafraniec-Gorol*, A. Słodek, M. Filapek, B. Boharewicz, A. Iwan, M. Jaworska, L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, I. Grudzka-Flak, S. Czajkowska, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *Mat.Chem. Phys.*, **2015**, 162, 498-508.
5. G. Szafraniec-Gorol*, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, M. Siwy, M. Filapek, M. Matussek, D. Zych, S. Mackowski, D. Buczynska, J. Grzelak, K. Erfurt, A. Chrobok, S. Krompiec, *Opt. Mater.*, **2016**, 62, 543-552.
6. A. Słodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, G. Szafraniec-Gorol, A.

- Chrobok, B. Marcol, S. Krompiec, M. Matussek, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 23, 4020-4031.
7. P. Zassowski, S. Golba, L. Skorka, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, D. Zych, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Lapkowski, A. Slodek, W. Domagala, *Electrochim. Acta*, **2017**, 231, 437-452.
 8. B. Czaplinska, A. Maron, J. G. Malecki, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, W. Danikiewicz, R. Musiol, A. Slodek, *Dyes Pigments*, **2017**, 144, 119-132.
 9. D. Zych, A. Kurpanik, A. Slodek, A. Maroń, M. Pająk, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 15746-15758.
 10. D. Zych, A. Slodek, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, S. Maślanka, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, J. K. Smolarek, S. Maćkowski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, *Dyes Pigments*, **2017**, 146, 331-343.
 11. D. Zych, A. Slodek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, S. Kotowicz, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, K. Bednarczyk, M. Libera, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 8221 - 8233
 12. S. Krompiec, B. Marcol, J. Janowicz, P. Obrat, J. Malarz, M. Penkala, G. Szafraniec, K. Zemlak, Z. Jezierski, *Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych*, zgłoszenie patentowe, Nr.P.406410, (06.12.2013).
 13. Przyznany patent: K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, A. Slodek, G. Szafraniec-Gorol, *Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) glinu*, Nr P.419864 (20.12.2016).

B. Przyznane granty i stypendia

1. Grant Preludium (nr 2015/17/N/ST5/02838) przyznany przez Narodowe Centrum Nauki pod tytułem "Cyklometalowane i etynylowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne" - okres realizacji 03.2015 - 03.2017 r.
2. Stypendium Urzędu Marszałkowskiego województwa śląskiego „Doktoris” - okres przyznawania stypendiu - 10.2012 - 09.2014.

C. Konferencje

1. G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, A. Słodek, G. Ćwiertnia, I. Grudzka, „N⁺C⁻N cyklometalowane kompleksy platyny(II) - synteza i właściwości optyczne”, Zjazd PTCHem, Częstochowa, 14-18.09.2014, komunikat ustny.
2. G. Szafraniec, A. Słodek, S. Krompiec, M. Jaworska, M. Filapek, I. Grudzka, J. Malarz, „Synteza, właściwości oraz obliczenia DFT/TD-DFT kompleksów irydu(III) z C⁻N cyklometalującymi ligandami chinolinowymi”, Pomiedzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików II Ogólnopolska Konferencja dla Studentów i Doktorantów, 27.09.2013, Chorzów, komunikat ustny.
3. G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, „Cyclometalated iridium(III) and platinum(II) complexes - synthesis, photophysical properties and DFT studies”, 81st Polymers and Organic Materials for Electronics and Photonics - Science for Applications, Praga, 10-14.09.2016, poster.
4. G. Szafraniec, A. Słodek, S. Krompiec, M. Jaworska, M. Filapek, A. Szłapa, I. Grudzka, J. Malarz, „Bis-cyclometallated iridium(III) complexes based on quinoline ligand - synthesis and properties”, 16th International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, Łódź, 15.11.2013, poster.
5. G. Szafraniec, A. Słodek, S. Kula, M. Filapek, S. Krompiec, „Otrzymywanie nowych C⁻N cyklometalowanych kompleksów irydu(III) - prekursorów metalopolimerów przewodzących”, I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, 6-8 grudzień 2012, poster.

7. Materiały dodatkowe

Tabela A. Wzbudzenia elektronowe oraz ich charakterystyka dla bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III)

Nr stanu	λ [nm]	Moc oscylatora - f	Przejścia elektronowe	Charakter przejścia	Eksp. λ [nm]
(1) - [Ir(q-bt-Ph) ₂ (acac)]					
S ₁	529	0.2114	HOMO → LUMO+1 (82%)	$d_{Ir}/\pi_{bt(2)}/\pi_{bt(1)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	537
S ₃	464	0.2633	HOMO-2 → LUMO (87%)	$d_{Ir}/\pi_{acac} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	502
S ₄	458	0.1429	HOMO-1 → LUMO+1 (92%)	$\pi_{bt(1)}/\pi_{bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	434
S ₅	430	0.197	HOMO-2 → LUMO+1 (85%)	$d_{Ir}/\pi_{acac} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	
S ₈	393	0.3785	HOMO-3 → LUMO+1 (92%)	$d_{Ir}/\pi_{bt(1)}/\pi_{bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	389
S ₁₀	387	0.2278	HOMO-1 → LUMO (89%)	$\pi_{bt(1)}/\pi_{bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	
S ₁₆	346	0.5911	HOMO-5 → LUMO (63%)	$\pi_{quin(1)}/\pi_{quin(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	337
			HOMO-1 → LUMO+3 (31%)	$\pi_{bt(1)}/\pi_{bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	
(2) - [Ir(q-bt-Me) ₂ (acac)]					
S ₁	518	0.1095	HOMO → LUMO (93%)	$\pi_{quin-bt(1)}/\pi_{bt(1)}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(2)}$	526
S ₂	484	0.1771	HOMO → LUMO+1 (92%)	$\pi_{quin-bt(1)}/\pi_{bt(1)}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}$	495

S ₃	458	0.2679	HOMO-1→LUMO (94%)	$\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	431
S ₄	443	0.3421	HOMO-1→LUMO+1 (86%)	$\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{quin-bt}(2)}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	
S ₅	413	0.1247	HOMO-2 →LUMO (86%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{acac}}/\pi_{\text{bt}(2)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
S ₁₀	376	0.3763	HOMO-4→LUMO (49%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{bt}(2)}/\pi_{\text{quin}(1)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	379
			HOMO→LUMO+2 (21%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(1)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
S ₁₁	369	0.1791	HOMO-3→LUMO+1 (66%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{bt}(1)}/\pi_{\text{quin}(2)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	
(3) - [Ir(q-bt-Ph) ₂ (pic)]					
S ₁	525	0.1954	HOMO → LUMO (92%)	$\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	521
S ₂	518	0.1111	HOMO → LUMO+1 (92%)	$\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	518
S ₃	460	0.2796	HOMO-1→LUMO (96%)	$\pi_{\text{bt}(1)}/\pi_{\text{(quin)}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	424
S ₉	390	0.386	HOMO-3→LUMO (28%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{quin}(1)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	354
			HOMO-2→LUMO (19%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{quin}}/\pi_{\text{bt}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
			HOMO-3→LUMO+1 (24%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(2)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	
			HOMO→LUMO+3 (8%)	$\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
S ₁₂	378	0.1835	HOMO-3→LUMO+1 (34%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(2)} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	
			HOMO→LUMO+4 (40%)	$\pi_{\text{quin-bt}(1)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	

S ₁₇	348	0.3764	HOMO-1→LUMO+4 (93%)	$\pi_{\text{bt}(1)}/\pi_{\text{quin}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}$	
(4) - [Ir(q-bt-Ph) ₂ (phen)] ⁺					
S ₁	550	0.0096	HOMO →LUMO (94%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{phenantr}}$	
S ₃	500	0.0792	HOMO → LUMO+1 (90%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{phenantr}}$	498
S ₆	464	0.2225	HOMO → LUMO+3 (77%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	466
S ₇	463	0.3547	HOMO-1 → LUMO+2 (80%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{phenantr}}$	
S ₈	443	0.394	HOMO-1 → LUMO+3 (89%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	427
S ₁₄	371	0.2794	HOMO → LUMO+4 (51%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	347
S ₁₆	365	0.1311	HOMO-3 → LUMO+2 (53%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{phenantr}}$	
S ₁₇	361	0.1208	HOMO-1→LUMO+4 (27%)	$\pi_{\text{bt}(1)}/\pi_{\text{quin-bt}(2)}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
			HOMO → LUMO+5 (34%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
S ₁₉	354	0.1827	HOMO-2 → LUMO+3 (43%)	$\pi_{\text{bt}}/\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
S ₂₆	339	0.2297	HOMO-4 → LUMO+3 (64%)	$\pi_{\text{quin}}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	
(5) - [Ir(q-bt-Me) ₂ (bpy)] ⁺					
S ₁	538	0.0042	HOMO → LUMO (97%)	$\pi_{\text{bt}(2)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{bpy}}$	
S ₂	495	0.2211	HOMO → LUMO+1 (96%)	$\pi_{\text{bt}(2)}/\pi_{\text{bt}(1)}/\text{d}_{\text{Ir}}\rightarrow\pi^*_{\text{quin-bt}(1)}/\pi^*_{\text{quin-bt}(2)}$	488

S ₅	455	0.2694	HOMO-1 → LUMO+1 (92%)	$\pi_{bt(1)}/\pi_{quin-bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	456
S ₆	452	0.5454	HOMO-1 → LUMO+2 (95%)	$\pi_{bt(1)}/\pi_{quin-bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	
S ₉	381	0.2781	HOMO-2 → LUMO+1 (93%)	$\pi_{bt(2)}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	409
S ₁₀	376	0.1999	HOMO-2 → LUMO+2 (85%)	$\pi_{bt(2)}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	
S ₂₃	335	0.4128	HOMO-1 → LUMO+6 (74%)	$\pi_{bt(1)}/\pi_{quin-bt(2)} \rightarrow \pi^*_{quin-bt(1)}/\pi^*_{quin-bt(2)}$	341

Tabela B. Wzbudzenia elektronowe oraz ich charakterystyka dla etynylowych kompleksów irydu(III) **Ir-1** - **Ir-4**

Nr stanu	λ [nm]	Moc oscylatora - f	Przejścia elektronowe	Charakterystyka przejścia	Eksp. λ [nm]
Ir-1 - [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(flu)]					
S ₁	437	0.052	HOMO → LUMO (96%)	$\pi_{etynyl}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{NCN}$	
S ₅	379	0.116	HOMO → LUMO+2 (77%) HOMO-1 → LUMO+1 (17%)	$\pi_{etynyl}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{NCN}/\pi^*_{etynyl}$ $d_{Ir}/\pi_{etynyl}/\pi_{NCN}/\pi^*_{NC} \rightarrow \pi^*_{NCN}$	394
S ₉	344	0.794	HOMO → LUMO+3 (79%) HOMO → LUMO+5 (17%)	$\pi_{etynyl}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{etynyl}$ $\pi_{etynyl}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{NCN}$	331 315
S ₂₃	292	0.181	HOMO-4 → LUMO+1 (81%)	$\pi_{NCN} \rightarrow \pi^*_{NC}$	302
S ₂₈	284	0.1033	HOMO-3 → LUMO+3 (81%)	$\pi_{NCN}/\pi_{etynyl}/d_{Ir} \rightarrow \pi^*_{etynyl}$	285

Ir-2 - [Ir(pir-OAlk-fen-F2)(ppy)(karb)]					
S ₁	459	0.01	HOMO → LUMO (96%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₄	398	0.129	HOMO → LUMO+2 (58%) HOMO-1 → LUMO (39%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	392
S ₈	353	0.034	HOMO → LUMO+4 (92%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	349
S ₁₉	309	0.101	HOMO-6 → LUMO (90%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	300
S ₂₆	299	0.272	HOMO → LUMO+7 (42%) HOMO-5 → LUMO (37%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}/\pi^*_{\text{NC}}$ $\pi_{\text{NC}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₃₀	288	0.498	HOMO-2 → LUMO+4 (87%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	290
Ir-3 - [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(flu)]					
S ₁	517	0.025	HOMO → LUMO (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₂	451	0.065	HOMO-1 → LUMO (96%)	$\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	427
S ₆	386	0.169	HOMO-2 → LUMO (92%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	405
S ₁₁	340	0.352	HOMO-2 → LUMO+1 (53%) HOMO → LUMO+4 (37%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}/\pi^*_{\text{NC}}$	332
S ₁₂	333	0.575	HOMO → LUMO+4 (46%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}/\pi^*_{\text{NC}}$	

			HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (23%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S_{13}	328	0.198	HOMO-6 \rightarrow LUMO (52%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (22%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (22%) HOMO-5 \rightarrow LUMO (11%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{NC}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S_{21}	312	0.133	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (81%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (12%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	314
S_{30}	295	0.087	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (33%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (30%)	$\pi_{\text{NC}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NC}}$ $\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NC}}$	303
Ir-4 - [Ir(bz-fen-F2)(ppy)(karb)]					
S_1	551	0.019	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S_3	453	0.037	HOMO \rightarrow LUMO+1 (56%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (38%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\text{d}_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	427
S_6	399	0.135	HOMO-2 \rightarrow LUMO (53%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (28%)	$\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S_8	377	0.047	HOMO-3 \rightarrow LUMO (50%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	357

			HOMO-2 \rightarrow LUMO (31%)	$\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₄	332	0.111	HOMO-6 \rightarrow LUMO (81%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	328
S ₂₄	313	0.118	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (53%)	$\pi_{\text{NC}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₃₀	299	0.294	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (31%)	$d_{\text{Ir}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{NC}}$	303
			HOMO \rightarrow LUMO+2 (26%)	$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NC}}$	
			HOMO-7 \rightarrow LUMO+2 (22%)	$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi^*_{\text{NC}}$	

Tabela C. Wzbudzenia elektronowe oraz ich charakterystyka dla kompleksów platyny(II) **Pt-1** - **Pt-10**.

Nr stanu	λ [nm]	Moc oscylatora - f	Przejścia elektronowe	Charakterystyka przejścia	Eksp. λ [nm]
Pt-1 - [Pt(pir-fen)(flu)]					
S ₁	440	0.296	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	440
S ₉	327	0.982	HOMO \rightarrow LUMO+2 (88%)	$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	351
					330
S ₁₂	304	0.263	HOMO \rightarrow LUMO+4 (55%)	$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	305
			HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (30%)	$d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₄	287	0.311	HOMO-7 \rightarrow LUMO (83%)	$\pi_{\text{etynyl}}/d_{\text{Pt}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	292

Pt-2 - [Pt(pir-fen)(bt)]					
S ₁	462	0.412	HOMO→LUMO (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	441
S ₃	366	0.739	HOMO→LUMO+2 (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	351
					330
S ₁₆	288	0.302	HOMO-6→LUMO (81%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	305
Pt-3 - [Pt(pir-fen)(karb)]					
S ₁	459	0.225	HOMO→LUMO (96%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	441
S ₁₂	325	0.109	HOMO→LUMO+3 (64%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}/\pi^*_{\text{etynyl}}$	367
			HOMO-1→LUMO (15%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₅	301	0.229	HOMO-4→LUMO+1 (72%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	335
			HOMO-7→LUMO+1 (17%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₈	287	0.264	HOMO→LUMO+5 (79%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}/\pi^*_{\text{NCN}}$	290
Pt-4 - [Pt(pir-fen-F2)(flu)]					
S ₁	440	0.318	HOMO→LUMO (96%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	426
S ₇	323	0.937	HOMO→LUMO+2 (79%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}/\pi^*_{\text{etynyl}}$	345
			HOMO-2→LUMO (13%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	329
S ₁₂	302	0.250	HOMO→LUMO+4 (79%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}/\pi^*_{\text{etynyl}}$	303

			HOMO-3→LUMO+1 (13%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
Pt-5 - [Pt(pir-fen-F2)(bt)]					
S ₁	465	0.417	HOMO→LUMO (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	437
S ₃	363	0.751	HOMO→LUMO+2 (94%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	367
					349
S ₁₄	291	0.307	HOMO-7→LUMO (81%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	335
Pt-6 - [Pt(pir-fen-F2)(karb)]					
S ₁	461	0.242	HOMO→LUMO (98%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	441
S ₁₂	321	0.146	HOMO→LUMO+3 (37%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	335
			HOMO→LUMO+4 (25%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	
			HOMO-2→LUMO (16%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₆	295	0.247	HOMO-4→LUMO+1 (72%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	297
			HOMO-7→LUMO+1 (14%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
Pt-7 - [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(flu)]					
S ₁	406	0.393	HOMO→LUMO (90%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	405
S ₆	330	0.106	HOMO-1→LUMO+1 (64%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	375
			HOMO-2→LUMO (23%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	

S ₇	317	1.050	HOMO→LUMO+2 (90%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	327
S ₁₆	283	0.386	HOMO-5→LUMO (38%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	301
			HOMO→LUMO+6 (19%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	
			HOMO-3→LUMO+1 (14%)	$\text{d}_{\text{Pt}}/\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
Pt-8 - [Pt(pir-OAlk-fen-F2)(karb)]					
S ₁	420	0.335	HOMO→LUMO (79%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	413
			HOMO→LUMO+1 (16%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₃	305	0.149	HOMO-4→LUMO+1 (38%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	368
			HOMO-1→LUMO (19%)	$\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	330
			HOMO-4→LUMO (16%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₈	285	0.468	HOMO-6→LUMO (36%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	296
			HOMO-6→LUMO+1 (16%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
			HOMO-7→LUMO (16%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₉	275	0.840	HOMO-1→LUMO+3 (30%)	$\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}/\pi^*_{\text{NCN}}/$	
			HOMO-1→LUMO+2 (20%)	$\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}/\pi^*_{\text{etynyl}}$	
			HOMO-7→LUMO (13%)	$\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	

Pt-9 - [Pt(bz-fen-F2)(flu)]					
S ₁	428	0.055	HOMO→LUMO (94%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	427
S ₂	427	0.140	HOMO→LUMO+1 (92%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₇	338	0.224	HOMO-3→LUMO (49%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	350
			HOMO-1→LUMO+1 (12%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
			HOMO-5→LUMO+1 (9%)	$\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₁₃	304	0.427	HOMO-6→LUMO+2 (82%)	$\pi_{\text{NCN}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	303
S ₁₆	295	0.115	HOMO→LUMO+2 (77%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	281
Pt-10 - [Pt(bz-fen-F2)(karb)]					
S ₁	449	0.06	HOMO→LUMO (64%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	441
			HOMO→LUMO+1 (36%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₂	448	0.096	HOMO→LUMO+1 (64%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
			HOMO→LUMO (36%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S ₅	377	0.122	HOMO-2→LUMO (67%)	$\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	349
			HOMO-3→LUMO+1 (15%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
			HOMO-2→LUMO+1 (13%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	

S_9	337	0.401	HOMO-3→LUMO (69%) HOMO-5→LUMO (17%)	$\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	
S_{14}	310	0.592	HOMO→LUMO+2 (42%) HOMO-4→LUMO+1 (30%) HOMO-1 →LUMO+2 (16%)	$\pi_{\text{etynyl}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$ $\pi_{\text{etynyl}}/\pi_{\text{NCN}}/\text{d}_{\text{Pt}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{etynyl}}$	283
S_{16}	304	0.462	HOMO-6→ LUMO+1 (79%) HOMO-8→ LUMO (9%)	$\pi_{\text{NCN}}/\rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$ $\pi_{\text{NCN}}/\pi_{\text{etynyl}} \rightarrow \pi^*_{\text{NCN}}$	